RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 maggio 1906.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Nuovi studî sulle distorsioni dei solidi elastici.* Nota del Socio Vito Volterra.

1. In due Note aventi per titolo: *Contributo allo studio delle distorsioni dei solidi elastici* — *Sulle distorsioni generate da tagli uniformi* (1), ho considerate le distorsioni di un cilindro cavo di rivoluzione dovute ad un taglio radiale e ad un taglio a faccie parallele, cioè le distorsioni d'ordine 6 e d'ordine 2 (2). Volendo considerare tutte le distorsioni possibili dovremo dunque esaminare quelle di ordini 1, 3, 4, 5.

Ma quelle di ordine 1 possono senz'altro ricondursi a quelle d'ordine 2 mediante un semplice cambiamento di assi coordinati e così pure quelle di ordini 4 e 5 sono riconducibili l'una all'altra con un analogo cambiamento di assi. Restano dunque da studiare le sole distorsioni di ordine 3 e di ordine 4. Osserviamo che il calcolo della deformazione del cilindro si è eseguito coll'eliminare tutte le azioni lungo le superficie laterali mantenendo solo le azioni sulle basi. Ora nelle formole che ho date (nella Nota (3) avente per titolo: *Un teorema sulla teoria della elasticità*) sulle distorsioni d'ordine 3, sono già eliminate le azioni laterali. Vi è perciò da approfondire solamente il caso delle distorsioni d'ordine 4.

(1) Seduta del 18 giugno 1905 e Comunicazioni del 1° ottobre 1905.
(2) *Sulle distorsioni dei solidi elastici più volte connessi.* Seduta del 2 aprile 1905.
(3) Seduta del 5 febbraio 1905, Art. III, Esempio 2°.

Mostreremo in questa Nota che anche questo caso è riconducibile a quello della distorsione d'ordine 2 (1) e perciò potremo dire che *il problema della deformazione di un cilindro di rivoluzione cavo, che ha subìto la distorsione più generale, e che non è sollecitato lateralmente, ma solo alle basi, resta risoluto.*

Abbiamo poi veduto come, eliminando anche le sollecitazioni alle basi, si possa ottenere *in maniera approssimata* la forma che assume il cilindro in virtù della pura distorsione senza che esistano sollecitazioni esterne.

2. Nelle formule trovate nell'Art. III della mia Nota: *Sull'equilibrio dei corpi elastici più volte connessi* (2) facciamo successivamente

$$l = n = p = q = r = 0$$

e

$$l = m = n = q = r = 0;$$

otterremo rispettivamente i valori seguenti per i secondi membri:

$$(1) \qquad \begin{cases} -\dfrac{1}{4\pi} m \log(x^2 + y^2) \\ \dfrac{1}{2\pi} m \operatorname{arco\,tg} \dfrac{y}{x} \\ 0 \end{cases}$$

$$(2) \qquad \begin{cases} -\dfrac{1}{4\pi} pz \log(x^2 + y^2) \\ \dfrac{1}{2\pi} pz \operatorname{arco\,tg} \dfrac{y}{x} \\ -\dfrac{1}{2\pi} py \operatorname{arco\,tg} \dfrac{y}{x} + \dfrac{1}{4\pi} px \log(x^2 + y^2). \end{cases}$$

Le (1) dànno gli spostamenti corrispondenti ad una distorsione di ordine 2 e le (2) quelli corrispondenti ad una distorsione di ordine 4. Ora è facile riconoscere che le prime due espressioni (2) possono ricavarsi dalle corrispondenti (1) moltiplicando quest'ultime per $\frac{p}{m} z$. D'altra parte nella Nota: *Sulle distorsioni generate da tagli uniformi*, § 2 (3), abbiamo mostrato che nel caso di un cilindro cavo di rivoluzione le cui superficie laterali hanno i raggi R_1 e R_2 possono eliminarsi le tensioni lungo le superficie

(1) Il metodo tenuto è analogo a quello impiegato dal prof. Almansi nella sua Memoria: *Sopra la deformazione dei cilindri sollecitati lateralmente.* Sedute del 5 e 19 maggio 1901.

(2) Seduta del 19 febbraio 1905.

(3) Vedi Nota precedentemente citata, § 2.

laterali aggiungendo alle espressioni (1) respettivamente le quantità

$$(3)\qquad \begin{cases} u' + Au'' + Bu''' \\ v' + Av'' + Bv''' \\ 0 \end{cases}$$

e scegliendo convenientemente le costanti A e B (1). Cerchiamo quindi di eliminare le tensioni laterali nel caso della distorsione d'ordine 4 prendendo le componenti degli spostamenti dati da

$$(4)\qquad \begin{cases} u = \dfrac{p}{m} z \left(-\dfrac{1}{4\pi} m \log(x^2 + y^2) + u' + Au'' + Bu''' \right) = zU \\ v = \dfrac{p}{m} z \left(\dfrac{1}{2\pi} m \operatorname{arco\,tg} \dfrac{y}{x} + v' + Av'' + Bv''' \right) = zV \\ w = -\dfrac{1}{2\pi} py \operatorname{arco\,tg} \dfrac{y}{x} + \dfrac{1}{4\pi} px \log(x^2 + y^2) + \\ \qquad + \Phi(x, y) = W + \Phi(x, y) \end{cases}$$

in cui $\Phi(x, y)$ è una funzione regolare incognita da determinarsi.

Le U e V si otterranno sostituendo nelle formule (I) dell'ultima Nota citata, p alla lettera m, onde saranno

$$(5)\qquad \begin{cases} U = \dfrac{p}{2\pi} \left\{ \dfrac{K}{L + 2K} \log r + \dfrac{L + K}{2(L + 2K)} \left(r^2 - \dfrac{R_1^2 R_2^2}{R_1^2 + R_2^2} \right) \dfrac{\partial^2 \log r}{\partial x^2} + \right. \\ \qquad \left. + \dfrac{1}{2(L + 2K)(R_1^2 + R_2^2)} [(3L + 5K) y^2 + (L + K) x^2] \right\}, \\ V = \dfrac{p}{2\pi} \left\{ \operatorname{arco\,tg} \dfrac{y}{x} + \dfrac{L + K}{2(L + 2K)} \left(r^2 - \dfrac{R_1^2 R_2^2}{R_1^2 + R_2^2} \right) \dfrac{\partial^2 \log r}{\partial x\, \partial y} - \right. \\ \qquad \left. - \dfrac{L + 3K}{(L + 2K)(R_1^2 + R_2^2)} xy \right\}. \end{cases}$$

Avremo poi

$$(5')\qquad W = -\frac{1}{2\pi} py \operatorname{arco\,tg} \frac{y}{x} + \frac{1}{2\pi} px \log r$$

avendo posto

$$r^2 = x^2 + y^2.$$

(1) Nel luglio 1905 il dott. Timpe mi spedì un esemplare della sua Dissertazione: *Probleme der Spannungsverteilung in ebenen Systemen einfach gelöst mit Hilfe der Airyschen Function*, ove questo stesso problema ed altri analoghi erano stati risoluti con metodo diverso. A causa della mia assenza da Roma io non ne ebbi però conoscenza allorchè scrissi nel settembre a St. Moritz la mia Nota: *Sulle distorsioni generate da tagli uniformi*. Sono lieto ora di poter fare la citazione della bella Memoria del dott. Timpe, la quale è stata anche riprodotta nel 4° fascicolo del 52° volume del *Zeitschrift für Mathematik und Physik*.

3. Delle tre equazioni indefinite dell'equilibrio elastico

$$K\Delta^2 u + (L+K)\frac{\partial\theta}{\partial x} = 0$$
$$K\Delta^2 v + (L+K)\frac{\partial\theta}{\partial y} = 0$$
$$K\Delta^2 w + (L+K)\frac{\partial\theta}{\partial z} = 0$$

in cui

$$\theta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}$$

le prime due sono soddisfatte dai valori (4) e la terza diviene

$$K\Delta^2\Phi + (L+K)\left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y}\right) = 0. \tag{6}$$

Chiamiamo t_{11}, t_{22}, t_{33}, t_{23}, t_{31}, t_{12} le sei caratteristiche delle tensioni corrispondenti agli spostamenti (4). Si verifica facilmente che, lungo le superficie laterali del cilindro cavo, si ha

$$t_{11}\cos nx + t_{12}\cos ny + t_{13}\cos nz = 0$$
$$t_{21}\cos nx + t_{22}\cos ny + t_{23}\cos nz = 0$$
$$t_{31}\cos nx + t_{32}\cos ny + t_{33}\cos nz =$$
$$= \left(U + \frac{\partial W}{\partial x} + \frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)\cos nx + \left(V + \frac{\partial W}{\partial y} + \frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)\cos nz.$$

ove n denota la normale al contorno. Quindi, affinchè gli spostamenti (4) corrispondano a tensioni laterali nulle, sarà necessario e sufficiente che

$$\left(U + \frac{\partial W}{\partial x} + \frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)\cos nx + \left(V + \frac{\partial W}{\partial y} + \frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)\cos ny = 0. \tag{7}$$

4. Il problema è quindi ricondotto a *determinare la funzione* $\Phi(x,y)$ *nello spazio* ω *compreso entro due circonferenze* σ_1 *e* σ_2 *di raggi* R_1 *e* R_2 *aventi il centro nell'origine, la quale soddisfa in questo campo all'equazione differenziale*

$$\Delta^2\Phi = -\frac{L+K}{K}\left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y}\right) \tag{6'}$$

e al contorno alla condizione

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n} = -\frac{\partial W}{\partial n} - (U\cos nx + V\cos ny). \tag{7'}$$

Ora con calcoli facili la (6′) si trasforma in

$$(6'') \qquad \Delta^2\Phi = -p\,\frac{L+K}{\pi(L+2K)}\,x\left(\frac{1}{r^2}-\frac{2}{R_1^2+R_2^2}\right)$$

e la (7′) in

$$(7'') \quad \begin{cases} \dfrac{\partial\Phi}{\partial n} = -\dfrac{p}{2\pi}\left(\dfrac{L+3K}{L+2K}\log R_1 + 1 - \dfrac{K}{L+2K}\,\dfrac{R_1^2}{R_1^2+R_2^2}\right)\cos\vartheta\,, \text{ sopra } \sigma_1 \\ \dfrac{\partial\Phi}{\partial n} = -\dfrac{p}{2\pi}\left(\dfrac{L+3K}{L+2K}\log R_2 + 1 - \dfrac{K}{L+2K}\,\dfrac{R_2^2}{R_1^2+R_1^2}\right)\cos\vartheta\,, \text{ sopra } \sigma_2 \end{cases}$$

in cui

$$\cos\vartheta = \cos nx\,.$$

Si verifica poi facilmente che

$$\int_\omega \Delta^2\Phi\,d\omega + \int_{\sigma_1}\frac{\partial\Phi}{\partial n}\,d\sigma_1 + \int_{\sigma_2}\frac{\partial\Phi}{\partial n}\,d\sigma_2 = 0$$

supponendo di prendere la normale n diretta verso l'interno del campo ω. Infatti ciascuno dei tre integrali della formola precedente è separatamente nullo. Ne segue che *le condizioni* (6′) *e* (7′) *sono fra di loro compatibili.*

Posto

$$(8) \qquad \Phi = -\frac{p}{2\pi}\,\frac{L+K}{L+2K}\left(\log r - \frac{1}{2}\,\frac{r^2}{R_1^2+R_2^2}\right)x + \Psi$$

avremo che la (6′) si trasformerà in

$$\Delta^2\Psi = 0$$

e la (7″) in

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\Psi}{\partial n} = -\dfrac{p}{2\pi}\,\dfrac{K}{L+2K}\left(1+2\log R_1 + \dfrac{3L+K}{2K}\,\dfrac{R_1^2}{R_1^2+R_2^2}\right)\cos\vartheta\,, \text{ sopra } \sigma_1 \\ \dfrac{\partial\Psi}{\partial n} = -\dfrac{p}{2\pi}\,\dfrac{K}{L+2K}\left(1+2\log R_2 + \dfrac{3L+K}{2K}\,\dfrac{R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\right)\cos\vartheta\,, \text{ sopra } \sigma_2 \end{cases}$$

Quindi

$$\Psi = M\,x + N\,\frac{x}{r^2}$$

con M e N costanti. Queste si calcolano facilmente e si trova

$$(9) \qquad \Psi = -\frac{p}{2\pi}\,\frac{Kx}{L+2K}\left\{\left(\frac{3}{2}\,\frac{L+K}{K} + \frac{R_1^2\log R_1^2 - R_2^2\log R_2^2}{R_1^2-R_2^2}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{R_1^2\,R_2^2}{r}\left(\frac{\log R_1^2 - \log R_2^2}{R_1^2-R_2^2} + \frac{3L+K}{2K}\,\frac{1}{R_1^2+R_2^2}\right)\right\}$$

da cui finalmente combinando le formule (5′), (8) e (9) si ricava il valore di w.

Tenendo quindi presenti le formule (4) e (5) avremo

$$
\text{(A)}\quad
\begin{cases}
u = \dfrac{pz}{2\pi}\left\{\dfrac{K}{L+2K}\log r + \dfrac{L+K}{2(L+2K)}\left(r^2 - \dfrac{R_1^2 R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\right)\dfrac{\partial^2 \log r}{\partial x^2} + \right. \\
\qquad \left. + \dfrac{1}{2(L+2K)(R_1^2+R_2^2)}[(3L+5K)y^2 + (L+K)x^2]\right\}, \\
v = \dfrac{pz}{2\pi}\left\{\operatorname{arco\,tg}\dfrac{y}{x} + \dfrac{L+K}{2(L+2K)}\left(r^2 - \dfrac{R_1^2 R_2^2}{R_1^2+R_2^2}\right)\dfrac{\partial^2 \log r}{\partial x\,\partial y} - \right. \\
\qquad \left. - \dfrac{L+3K}{(L+2K)(R_1^2+R_2^2)}xy\right\}, \\
w = -\dfrac{py}{2\pi}\operatorname{arco\,tg}\dfrac{y}{x} - \dfrac{px}{2\pi}\dfrac{K}{L+2K}\left\{\dfrac{3}{2}\dfrac{L+K}{K} + \right. \\
\qquad + \dfrac{R_1^2 \log R_1^2 - R_2^2 \log R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} - \log r + \\
\left. + \dfrac{R_1^2 R_2^2}{r^2}\left(\dfrac{\log R_1^2 - \log R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} + \dfrac{3L+K}{2K}\dfrac{1}{R_1^2+R_2^2}\right) - \dfrac{1}{2}\dfrac{L+K}{K}\dfrac{r^2}{R_1^2+R_2^2}\right\}
\end{cases}
$$

e da queste equazioni si ricava facilmente

$$
\text{(B)}\quad
\begin{cases}
t_{33} = \dfrac{pKL}{\pi(L+2K)}xz\left(\dfrac{1}{r^2} - \dfrac{2}{R_1^2+R_2^2}\right) \\
t_{13} = 2K\left(U + \dfrac{\partial w}{\partial x}\right) \\
t_{23} = 2K\left(V + \dfrac{\partial w}{\partial y}\right)
\end{cases}
$$

onde sono determinate le tensioni agenti sulle due basi.

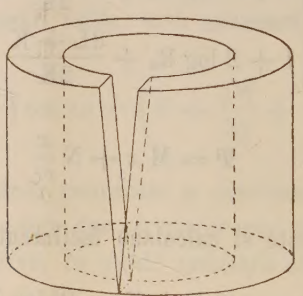


Fig. 1.

5. Per ottenere praticamente una distorsione d'ordine 4 basta fare nel cilindro cavo una *fessura cuneiforme* come è indicato nella fig. 1 in modo che le due faccie della fessura si incontrino lungo un raggio di una delle due basi. Quindi accostare le due faccie della fessura e saldarle. Se le due

faccie della fessura sono egualmente inclinate sulla base, la forma del solido deformato dopo la saldatura è simmetrico rispetto al piano di questa.

Applicando ai resultati del paragrafo precedente dei ragionamenti analoghi a quelli che abbiamo fatto nelle due Note precedenti, sarebbe a priori possibile formarsi un'idea approssimata della forma che assume il cilindro per la *pura distorsione* allorchè si immaginano eliminate le tensioni alle basi.

Noi ci limitiamo però a riprodurre (figg. 2 e 3) l'immagine di un cilindro di *caoutchouc* che ha subìta la indicata distorsione. Le due fotografie

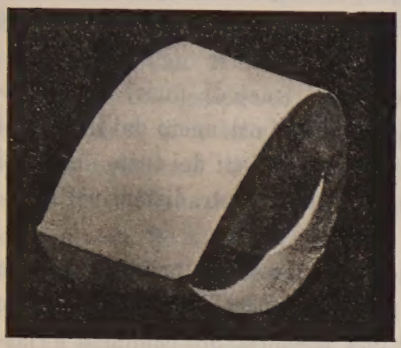


Fig. 2.

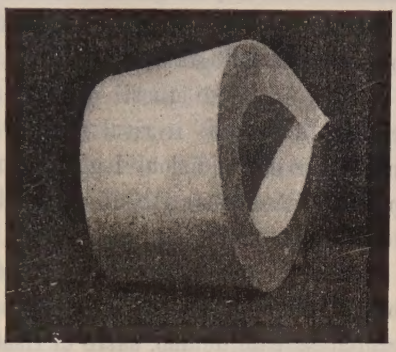


Fig. 3.

(figg. 2 e 3) dello *stampo in gesso* del solido deformato, veduto da due parti diverse, mostrano chiaramente la forma delle due basi. Lo spigolo corrisponde alla saldatura. Il cilindro di *caoutchouc* aveva prima della distorsione il diametro esterno di $10^{cm},6$, quello interno di 6^{cm}, l'altezza di $5^{cm},9$. L'apertura angolare della fessura cuneiforme era di circa 38°.

Debbo ringraziare l'ing. E. Jona del modello in *caoutchouc* che mi ha procurato, i dottori Zambiasi e Pochettino delle fotografie ed il prof. Alessandrini del disegno eseguito.

Chimica. — *Nuove ricerche intorno alle sostanze dette aromatiche a 6 atomi di carbonio.* Nota del Socio G. Körner.

Nonostante il grandissimo numero di ricerche eseguite dai più insigni chimici intorno ai prodotti alogeno- e nitrosostituiti della benzina, questo gruppo di sostanze presenta tuttora non poche lacune essendo rimasti sconosciuti in quasi ogni serie alcuni dei termini più semplici e più importanti dal punto di vista, di stabilire la dipendenza delle proprietà fisiche e chimiche dalla composizione e costituzione di essi prodotti. Inoltre la letteratura è gremita di dati erronei, provenienti anche dal fatto che in epoche diffe-

renti autori diversi hanno compreso sotto la medesima denominazione sostanze affatto diverse.

In questo stato di cose ho ripreso le ricerche iniziate da oltre trent'anni, e sto eseguendo unitamente ad alcuni miei colleghi un lavoro di revisione dell'intero materiale di fatti risguardanti formazione e proprietà delle sostanze aromatiche a 6 atomi di carbonio, allo scopo di ottenere i dati necessari per stabilire la parte che spetta ad ogni atomo o gruppo, in causa della sua natura e del posto occupato dallo stesso, delle proprietà finali della molecola. Sono state così preparate parecchie centinaia di sostanze nuove e completate alcune serie di questi derivati, la maggior parte dei quali si è potuta ottenere in cristalli nitidi e ben sviluppati, ed il prof. Artini ne ha assunto lo studio ottico e cristallografico.

Per molti di questi derivati furono escogitati metodi nuovi di preparazione e si ebbe il risultato non prevedibile che si ottennero dai medesimi materiali in condizioni leggerissimamente variate prodotti del tutto differenti per qualità e quantità, il qual fatto poi spiega molte contradizioni nella letteratura.

È mia intenzione di pubblicare, assieme ai rispettivi collaboratori, in brevi Note i risultati di queste ricerche man mano che le singole serie o gruppi si completano, salvo di riservare ad una Memoria più completa e riassuntiva la descrizione dettagliata delle esperienze e dei risultati.

Chimica. — *Intorno alla sesta nitrobibromobenzina.* Nota del Socio G. Körner e del dott. A. Contardi.

Sin dal 1874 uno di noi aveva notato nella nitrazione della ortobibromobenzina la formazione in piccolissima quantità d'un secondo nitrocomposto (1) che allora non potè essere separato dal suo isomero 1.3.4 (NO_2 in 1) $C_6 H_2 NO_2 HBr Br$, che forma il prodotto principale della reazione, in causa della difficoltà di poter disporre di quantità alquanto notevoli di ortobibromobenzina. Nel 1894 tale difficoltà venne superata colla scoperta di un metodo per la preparazione in grande e facile di tale prodotto, partendo da materiali del commercio (2).

Abbiamo con questo processo preparato oltre un chilogrammo di ortobibromobenzina allo stato di chimica purezza e bollente entro 2 decimi di grado e cioè tra 225° e 225°,2.

Nitroortobibromobenzine 1.3.4 e 1.2.3 *e loro separazione.* — 50 gr. di ortobibromobenzina s'introducono poco per volta in 100 gr. di ac. nitrico di 1,54 p. s.; indi si lava il vaso in cui trovavasi la bibromoben-

(1) Gazz. chim. ital., vol. IV, pag. 328 (1874).

(2) Rendic. Acc. Lincei, vol. III, Serie V, 1894.

zina con 25 gr. di ac. nitrico, e, compiutasi la reazione violenta, si versa il tutto, dopo 10 minuti, in acqua fredda. La massa oleosa che si separa dal liquido acido non tarda a solidificarsi; la si rifonde più volte sotto rinnovata acqua bollente, agitando fortemente sino a solidificazione. Il prodotto raccolto, lavato ed essiccato si discioglie in 4 parti di alcool di 95 % e si lascia raffreddare. Risulta così trasformata oltre 60 per cento della bibromobenzina in nitro-bibromobenzina 1.3.4, fusibile a 57°-58°, che una sola volta ricristallizzata da alcool (1 a 4) è chimicamente pura e fonde a 57°,8. Le acque madri unite e concentrate dànno più volte nuovamente cristalli di punto di fusione più basso. Ricristallizzando questa parte più fusibile si ottengono frazioni di assai diversi punti di fusione e fra esse si riscontra una fondente a 42° e che mantiene questo punto di fusione anche dopo un'altra cristallizzazione dall'alcool.

Se questa frazione si scioglie in ac. acetico glaciale bollente, nella proporzione di 5 a 9, la soluzione separa per raffreddamento dopo 24 ore circa cristalli aghiformi, splendenti di tinta verdognola assai più pronunciata di quella del suo isomero 1.3.4. I cristalli che risultano nella quantità di 10 p. c. della miscela fusibile a 42° fondono a 85°,2. Si sciolgono facilmente in 3 parti di ac. acetico bollente, separandosi per raffreddameuto per oltre 85 p. c. Essi similmente sono assai meno solubili in alcool conc. freddo dell'isomero 1.3.4.

In acetone e cloroformio sono solubilissimi, meno invece in etere e in acetato etilico.

Per lentissima evaporazione tanto dall'acido acetico, quanto dall'etere etilacetico, si può ottenere questa sostanza cristallizzata in grossi prismi monoclini di cui le costanti date dal dott. E. Repossi sono $a : b : c : = 1,031 : 1 : 0,282$; $\beta = 80, 8' 30''$.

Per dimostrare la costituzione di questa nitrobibromobenzina, la si trasformò in tribromobenzina, riducendola prima in bibromoanilina e sostituendo in questa, passando per il perbromuro del corrispondente diazocomposto, il gruppo ammidico con un atomo di bromo. Come era da aspettarsi si ottenne la tribromobenzina 1.2.3 fusibile a 87°,4.

La nuova nitrobibromobenzina descritta, scaldata con ammoniaca alcoolica per 2 giorni a 180°, diede una nuova nitrobromanilina in aghi giallochiari, facilmente volatile col vapor acqueo, abbastanza solubile nell'alcool e del punto di fusione 73°,4.

Eliminando da questo prodotto il gruppo NH_2 mediante etere nitroso si ottenne la metanitrobromobenzina $C_6 H_3 NO_2 H Br$, fusibile a 56°,4.

Una miscela calda di ac. solforico concentrato e acido nitrico di 1,54 p. s. trasforma la nitrobibromobenzina in una miscela di 3 binitro derivati.

Ortobibromoanilina 1.2.3 (NH_2 in 1) $C_6 H_3 NH_2 Br Br$. — Si ottiene facilmente questa sostanza scaldando la nuova nitrobibromobenzina con una soluzione cloridrica di cloruro stannoso impiegato nella quantità teorica (3 mol.). La potassa precipita l'anilina che si purifica distillando la miscela alcalina

col vapor acqueo. È base meno energica dell'altra ortobibromanilina, distilla facilmente col vapor acqueo, è poco solubile in acqua, solubilissima invece in alcool, in etere e in acetato etilico.

Dall'alcool diluito cristallizza in tavole trasparenti ed incolore fondenti a 43°.

Ortobibromacetanilide 1.2.3 ($\overline{NHA}$ in 1). — L'anidride acetica bollente trasforma la nuova bibromanilina rapidamente nel derivato acetilico, il quale è presso a poco insolubile nell'acqua fredda e poco solubile nell'alcool caldo; si separa da quest'ultimo in cristalli aghiformi che fondono a 164°.

La sopradescritta nitrobibromobenzina 1.2.3 abbiamo potuto ottenere anche per altra via, partendo dall'acetanilide. Questa sciolta in acido solforico, trattata a freddo con acido nitrico concentrato 1,54 p. s., come è noto, fornisce l'acido nitrosolfanilico 1.2.5 (NO_2 (1); NH_2 (2); SO_3H (5), il quale, trasformato nel sale baritico, pel trattamento in soluzione acquosa diluita con soluzione di bromo nel bromuro potassico, diede, a fianco a poca bibromoortonitroanilina, il corrispondente nitrobromoamidosolfonato baritico 1.2.3.5 (bromo in 3, gli altri gruppi come sopra). L'eliminazione del residuo solfonico riesce facilmente, scaldando l'acido libero con acido solforico diluito in tubo chiuso a 185°, oppure con ac. solforico concentrato (60 B^e) a 160° sotto pressione ordinaria. Il prodotto della reazione sottoposto alla distillazione col vapor acqueo fornisce una sostanza gialla, cristallina, che altro non è che la sopradescritta nitrobromoanilina del punto di fusione 73°,4. Questa, trasformata nel diazocomposto e successivamente nel corrispondente perbromuro, conduce nella scomposizione con alcool assoluto bollente, come era da prevedersi, alla sopradescritta nuova nitrobibromobenzina 1.2.3. Il quale ultimo composto si ottiene ancor meglio facendo cadere goccia a goccia la soluzione del diazocomposto sopra il bromuro rameoso bollente, e di stillando il prodotto di reazione col vapor d'acqua.

Nitroiodobromobenzina 1.2.3. — Abbiamo preparato questo composto sostituendo il gruppo ammidico della nitrobromanilina nuova con un atomo di iodio. Essa si presenta sotto forma di prismi trasparenti di tinta leggermente verdognola, appartenenti, secondo le determinazioni del dott. E. Repossi, al sistema monoclino: $a : b : c : = 0{,}634 : 1 : 0{,}568$; $\beta = 74°,56$: si fondono a 119°-120°.

Nitroclorobromobenzina 1.2.3. — Si ottiene tale prodotto se la soluzione del diazocomposto dell'anilina pf' 73°,4 si fa cadere sopra del cloruro rameoso bollente e si distilla quindi in corrente di vapor acqueo. Essa è una sostanza facilmente volatile, molto solubile in alcool ed in etere; dai quali solventi si separa in aghi piatti verdognoli, fusibili a 65°. I cristalli non poterono fino ad ora esser misurati.

Fisica. — *Resistenza elettrica dei solenoidi per correnti di alta frequenza.* Nota del Corrispondente **A. Battelli.**

Le considerazioni generali che ho svolto in una mia precedente Nota (1) mi permettono di stabilire nelle sue linee principali le leggi con cui le correnti di alta frequenza si distribuiscono nella sezione di un filo che sia avvolto a solenoide.

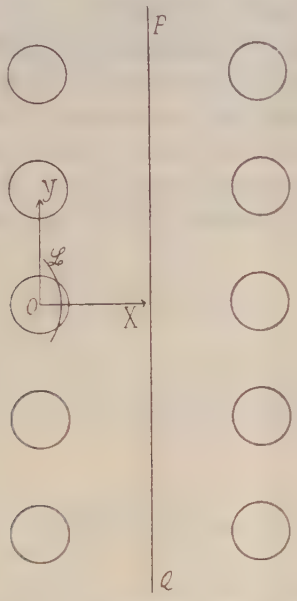


Fig. 1

In pratica i solenoidi sono formati avvolgendo un filo metallico a sezione circolare sopra un cilindro, sul quale l'asse del filo forma un'elica di passo costante p.

Per semplicità conviene però immaginare che le varie spire siano addirittura di forma circolare; io, riferendomi ad una qualunque di esse, assumo come asse delle z la tangente al filo nel centro O (fig. 1) di una sezione meridiana della spira. Allora $u = v = o$, $\varphi = w$ ed il problema è ridotto a determinare w in funzione di x ed y.

Nel piano xy. io assumo per asse delle x la perpendicolare dell'asse PQ del solenoide e per asse delle y la parallela alla PQ; si indichi con

$$f(x, y) = 0$$

(1) Rend. Acc. Lincei, fasc. 9°, 1° sem. 1906

una delle linee, sulle quali $w = \text{cost}$; si tratta anzitutto di mettere grossolanamente in evidenza la forma di tali linee. Esse evidentemente coincidono con quelle sulle quali ha un valore costante la forza elettrica; ora questa si compone di due termini, l'uno costante per tutti i punti del conduttore e dovuto alla forza elettromotrice esterna applicata ai due capi del solenoide, e l'altro variabile col variare di x ed y e rappresentante l'intensità elettromotrice, indotta sopra ciascun punto del solenoide, dalla corrente variabile, che circola negli altri punti della stessa spira e delle spire vicine. Tale intensità elettromotrice indotta M si compone, a sua volta, di due termini, uno F_1, dipendente unicamente dalla corrente, che circola nella spira, a cui appartiene il punto considerato; e l'altro F_2, dipendente dalla corrente che circola nelle rimanenti spire. Indicando con ϱ la distanza di un punto generico del conduttore dall'asse del filo, si può avere un'espressione approssimata di F_1, ammettendo per un momento che la corrente sia uniformemente distribuita intorno all'asse medesimo. In tale caso F_1 dipende unicamente da ϱ; d'altro canto, immaginando F_2 sviluppata con la formola del Taylor secondo le potenze ascendenti di x ed y, e trascurando i termini di grado superiore al 1°, si può porre:

$$F_2 = a + bx + cy.$$

D'altra parte, per ragioni di simmetria il valore di M, e quindi anche di F_2, deve restare inalterato scambiandovi y con $-y$, onde

$$c = 0,$$
$$M = F_1(\varrho) + a + bx. \tag{2}$$

Io ammetto che l'equazione delle linee, sulle quali la densità w della corrente è costante, sia realmente rappresentata da un'equazione del tipo della (2), dove tutti i coefficienti abbiano un valore costante eccetto che M, che varia da linea a linea. Ne segue che

$$w = w(M)$$

ed il problema è ridotto a trovare l'espressione effettiva di w sopra ogni superficie.

Sia adesso s un arco, che sia in ogni punto ortogonale alla famiglia di superficie:

$$M = \text{cost}.$$

Si ha:

$$\frac{dM}{ds} = \cos(sx)\frac{\partial M}{\partial x} + \cos(sy)\frac{\partial M}{\partial y};$$

d'altra parte

$$\cos(sx) = \frac{\frac{\partial M}{\partial x}}{\sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)^2}},$$

$$\cos(sy) = \frac{\frac{\partial M}{\partial y}}{\sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)^2}};$$

onde

$$\frac{dM}{ds} = \sqrt{\left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)^2}. \tag{2}$$

Ora per la (1) è

$$\frac{\partial M}{\partial x} = F_1'(\varrho)\frac{x}{\varrho} + b,$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} = F_1'(\varrho)\frac{y}{\varrho}.$$

Sostituendo in (2) si ha

$$\frac{dM}{ds} = \sqrt{[F_1'(\varrho)]^2 + b^2 + 2F_1'(\varrho)\, b\frac{x}{\varrho}}.$$

Quanto al segno della quantità $F_1'(\varrho)$ bisogna osservare che il valore di F_1' diminuisce col crescere della distanza ϱ e che quindi la sua derivata è negativa; invece il segno di b è negativo. La precedente uguaglianza, servendosi delle coordinate polari ϱ e θ, cioè ponendo:

$$x = \varrho\cos\theta \qquad y = \varrho\,\mathrm{sen}\,\theta,$$

è quindi del tipo

$$\frac{dM}{ds} = \sqrt{p^2 + 2q^2\cos\theta},$$

dove p e q sono soltanto funzioni di ϱ.

Se ne ricava

$$ds = \frac{dM}{\sqrt{p^2 + 2q^2\cos\theta}}. \tag{3}$$

Ora in coordinate polari è:

$$M = F_1(\varrho) + a + b\varrho\cos\theta; \tag{4}$$

inoltre

$$dM = \frac{\partial M}{\partial \varrho}\, d\varrho + \frac{\partial M}{\partial \theta}\, d\theta ;$$

riferendomi dapprima unicamente ai punti, che stanno sulla superficie del conduttore, per essi è $\varrho = \text{cost.}$ e perciò, nel passaggio da un punto all'altro del contorno, è

$$dM = \frac{\partial M}{\partial \theta}\, d\theta = - b\varrho \operatorname{sen}\theta\, d\theta ,$$

onde

$$ds = \frac{- b\varrho \operatorname{sen}\theta\, d\theta}{\sqrt{p^2 + 2q^2 \cos\theta}} .$$

Per valori piccoli di θ si ha

$$\cos\theta = 1 \quad , \quad \operatorname{sen}\theta = \theta ,$$

e quindi, attribuendo ad s il valore zero nel punto A (fig. 2) di coordinate

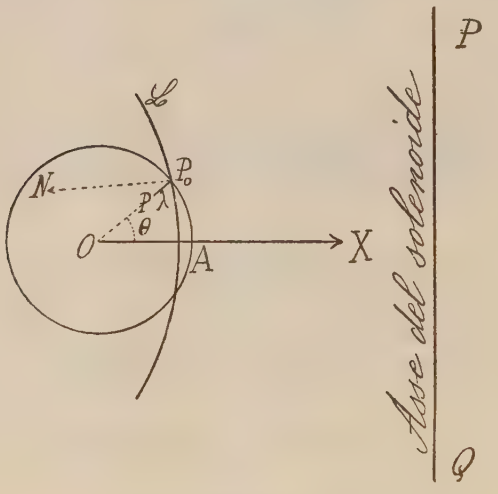


Fig. 2.

$\varrho = 0$, $\theta = 0$, il valore s_0 di s sul contorno del conduttore ed in vicinanza di A risulta:

(5) $$s_0 = \beta^2 \theta^2 ,$$

dove si è posto

(6) $$\beta^2 = \frac{- b\varrho}{2\sqrt{p^2 + 2q^2}} .$$

Per ciò che si riferisce al valore di s sempre in vicinanza di A, ma nell'interno del conduttore, conduco dal punto generico P la perpendicolare PP_0

al contorno ed indico con λ la distanza PP_0. Sviluppando s colla formola del Taylor, per valori di λ sufficientemente piccoli, si ha:

$$s = s_0 + \frac{ds}{d\lambda}\lambda .$$

Per calcolare $\frac{ds}{d\lambda}$ si consideri la superficie di densità di corrente uniforme passante per P_0 e sia P_0Q la sua normale nel punto P_0. È chiaro che

$$\frac{ds}{d\lambda} = \cos(Q\,P_0\,P) .$$

D'altra parte si può ritenere che in vicinanza del punto A le superficie di ugual densità di corrente siano parallele all'asse del solenoide; ne risulta che in vicinanza del punto A è l'angolo

$$Q\,P_0\,P = 0 ,$$

e quindi

$$s = s_0 + \lambda = \beta^2\theta^2 + \lambda .$$

Si applichi adesso il risultato generale espresso dalla formola (10) stabilita nella mia Nota precedente e si osservi che in questo caso è $\varphi = w$; indicando con $w_0 \cos \omega t$ la densità della corrente nel punto A, nei punti vicini si ha:

$$(7) \qquad w = w_0\, e^{-\alpha(\lambda+\beta^2\theta^2)} \cos(\omega t - \alpha[\lambda + \beta^2\theta^2]) .$$

Questa formola dà un'idea assai chiara della legge, con cui è distribuita la corrente nella sezione del filo: l'ampiezza della densità della corrente è

$$w_0\, e^{-\alpha(\lambda+\beta^2\theta^2)}$$

e, come si vede, quest'ampiezza decresce con legge esponenziale, sia col crescere della distanza λ del punto generico dal contorno del conduttore, sia col crescere dell'azimut θ. Tali variazioni della densità sono tanto più considerevoli quanto più grande è il valore di α e quindi quanto più alta è la frequenza delle correnti.

Per ciò che si riferisce ai punti che non sono vicini ad A non si può affermare se la (7) continui a valere rigorosamente. Si osservi però che si sa già a priori, da quanto è stato mostrato in proposito dal Wien e dal Sommerfeld, che è superfluo preoccuparsi di tali punti, perchè in essi la densità della corrente è praticamente trascurabile. Siccome anche la formula (7) rispecchia questa circostanza, così io nel seguito ammetterò che essa valga anche per grandi valori di λ e di θ. In base alla formula medesima si può dunque

dire che per frequenze molto alte si può ritenere che la corrente resti localizzata in un piccolo intorno dei punti A più vicini dell'asse del solenoide. Nella figura 3 la parte della sezione del filo la quale è praticamente utilizzata nel passaggio della corrente è sparsa di punti.

Passo adesso al calcolo della resistenza R del solenoide. A tal uopo, indicando con W il calore svolto dalla corrente nel circuito in un secondo, ho

$$W = \sigma \int w_m^2 \, dv \,,$$

ove dv è l'elemento di volume, w_m^2 è la media dei valori assunti dal quadrato di w nel corso di un periodo e l'integrazione va estesa a tutto il volume

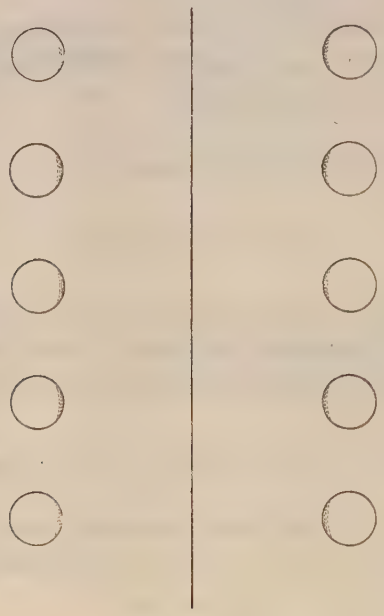


Fig. 3.

occupato dal conduttore. Detta l la lunghezza del conduttore ed a il raggio della sezione del medesimo

$$dv = l(a - \lambda)\, d\lambda\, d\theta \,,$$

e quindi

$$W = \sigma\, l\, a \iint w_m^2 \, d\lambda\, d\theta - \sigma\, l \iint w_m^2 \, \lambda \, d\lambda\, d\theta \,.$$

Qui si intende che l'integrazione rispetto a λ vada estesa da zero ad a e quella rispetto a θ da $-\pi\, a + \pi$.

Sarà superfluo occuparsi anche del secondo termine cioè di $\sigma l \iint w_m^2 \, \lambda d\lambda\, d\lambda$; infatti esso è trascurabile di fronte al primo per i punti che stanno in un

piccolo intorno di A; al di fuori di tale intorno w_m^2 diventa trascurabile e quindi, senza alterare notevolmente i risultati, si può porre:

$$W = \sigma l a \int d\lambda \int w_m^2 \, d\theta ,$$

dove per la (7)

$$w_m^2 = \frac{w_0^2}{2} e^{-2\alpha(\lambda+\beta^2\theta^2)} .$$

Sostituendo ottengo:

$$W = \frac{\sigma l a w_0^2}{2} \int e^{-2\alpha\lambda} \, d\lambda \int e^{-2\alpha\beta^2\theta^2} \, d\theta .$$

Quanto ai limiti di integrazione, come già si è detto, essi sono 0 ed a per il primo integrale, $-\pi$ e $+\pi$ per il secondo. Si noti però che le funzioni integrande $e^{-2\alpha\lambda}$ ed $e^{-2\alpha\beta^2\theta^2}$ tendono assintoticamente verso lo zero col crescere di λ e di $\pm\theta$ e che, per alte frequenze cioè per grandi valori di α, i valori delle funzioni medesime sono sensibilmente diverse da zero soltanto per valori delle variabili λ e θ molto vicini a zero; ne segue che il valore degli integrali in discorso resta sensibilmente inalterato, anche se come limiti di integrazione si assumono per il primo integrale 0 ed ∞ e per il secondo $-\infty$ e ∞.

Ne segue che

$$W = \frac{\sigma l a w_0^2}{2} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha\lambda} d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\alpha\beta^2\theta^2} d\theta .$$

Ora, cercando prima l'integrale indefinito di $e^{-2\alpha\lambda}$, si trova facilmente che

$$\int_0^{\infty} e^{-2\alpha\lambda} \, d\lambda = \frac{1}{2\alpha} .$$

Quanto all'altro integrale è noto che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-kx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{k}} ;$$

se ne deduce che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\alpha\beta^2\theta^2} d\theta = \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

e conseguentemente

$$W = \frac{\sigma l a w_0^2 \sqrt{\pi}}{4\beta\sqrt{2}} \alpha^{-\frac{3}{2}} .$$

D'altra parte, indicando con I l'intensità totale della corrente, si ha

$$I = \int w \, dS ,$$

dove dS è l'elemento di area della sezione del filo, ossia

$$dS = (a - \lambda)\, d\lambda\, d\theta .$$

Con considerazioni del tutto analoghe a quelle or ora fatte per il calcolo di W, si ottiene

$$I = a \int_0^{\infty} d\lambda \int_{-}^{+\infty} \dot{w}\, d\theta .$$

Ora

$$w = \text{parte reale di } w_0\, e^{-\alpha(\lambda\beta^2\theta^4)}\, e^{\omega t i - \alpha(\lambda+\beta^2\theta^4)i}$$
$$= \text{» » » } w_0\, e^{\omega t i}\, e^{-\alpha(\lambda+\beta^2\theta^4)(1+i)}$$

e quindi

$$I = \text{parte reale di } a w_0 e^{\omega t i} \int_0^{\infty} e^{-\alpha\lambda(1+i)} d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha\beta^2(1+i)\theta^4} d\theta .$$

Eseguendo le integrazioni ho:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha\lambda(1+i)} d\lambda = \frac{1}{\alpha(1+i)}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha\beta^2(1+i)\theta^2} d\theta = \frac{1}{\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha(1+i)}},$$

e sostituendo

$$I = \text{parte reale di } \frac{a w_0 \sqrt{\pi}}{\beta}\, \alpha^{-3/2}\, e^{\omega t i} (1+i)^{-3/2} .$$

Siccome

$$1 + i = e^{\frac{\pi}{4} i}$$

si ha

$$(1+i)^{-3/2} = e^{-\frac{3\pi}{8} i}$$

e quindi

$$I = \text{parte reale di } \frac{a w_0 \sqrt{\pi}}{\beta}\, \alpha^{-3/2}\, e^{(\omega t - \frac{3\pi}{8}) i} =$$

$$= \frac{a w_0 \sqrt{\pi}}{\beta}\, \alpha^{-3/2} \cos\left(\omega t - \frac{3\pi}{8}\right) .$$

Il valore medio del quadrato di I, nel corso di un periodo è quindi

$$I_m^2 = \frac{\alpha^2 w_0^2 \pi}{\beta^2}\, \alpha^{-3} .$$

Il rapporto $\frac{W}{I_m^2}$ dà, come è noto, la resistenza del conduttore. Si ha dunque:

$$R = \frac{W}{I_m^2} = \sigma l \frac{\beta}{4a\sqrt{2\pi}}\, \alpha^{3/2} = \frac{\sigma l \pi \beta}{2a} \left(\frac{\mu}{\sigma T}\right)^{3/4},$$

dove si è indicato con T il periodo della corrente.

Se lo stesso filo fosse steso in linea retta, si troverebbe, secondo la nota formula del Rayleigh, per la sua resistenza R′ il valore

$$R' = \frac{\sigma l}{a}\left(\frac{\pi}{\sigma T}\right)^{1/2}, \tag{8}$$

e quindi

$$\frac{R}{R'} = \frac{\pi\beta}{2}\sqrt[4]{\frac{\pi}{\sigma T}}, \tag{9}$$

ovvero

$$\frac{R}{R'} = K\sqrt[4]{\frac{1}{T}}, \tag{10}$$

dove la costante K ha il valore

$$K = \frac{\beta\pi}{2}\sqrt[4]{\frac{\pi}{\sigma}}.$$

Il risultato, espresso dalla formola (9), differisce essenzialmente da quello trovato dal Sommerfeld e rispecchia una importantissima circostanza, che realmente si verifica nella pratica, cioè la dipendenza del rapporto $\frac{R}{R'}$ dalla frequenza delle correnti; come si vede dalla (9), il valore di questo rapporto cresce proporzionalmente alla radice quarta della frequenza. Ora il Sommerfeld, confrontando la resistenza R del solenoide per correnti di alta frequenza, non con R′ ma con quella R_0 dello stesso solenoide per correnti continue, trova che il rapporto

$$\frac{R}{R_0}$$

è proporzionale alla radice quadrata della frequenza. Per stabilire un confronto tra il risultato del Sommerfeld ed il mio, basta osservare che, secondo la formola del Rayleigh, sopra ricordata, si ha per la resistenza di un filo rettilineo con correnti di alta frequenza

$$R' = \frac{\sigma l}{a^2}\, a\left(\frac{\pi}{\sigma T}\right)^{1/2} = R_0\, a\left(\frac{\pi}{\sigma T}\right)^{1/2}.$$

I rapporti $\frac{R}{R_0}$ ed $\frac{R'}{R_0}$ sono dunque tutti e due proporzionali alla radice quadrata della frequenza e perciò, combinando insieme il risultato del Sommerfeld con quello del Rayleigh, il quoziente di questi due rapporti, cioè l'espressione

$$\frac{R}{R'}$$

dovrebbe, al contrario di quanto è indicato dalla mia formola (21), essere indipendente dalla frequenza. Per decidere la cosa sperimentalmente basta

dare un'occhiata al seguente quadro in cui sono riassunti i risultati delle poche esperienze che finora si conoscono su questo proposito e che sono quelle da me fatte nel citato lavoro sulle scariche oscillatorie (1).

Periodo	$\frac{R}{R'} = \frac{\text{Resistenza del solenoide}}{\text{Resistenza del filo rettilineo}}$
$4{,}3 \times 10^{-6}$ sec	1,96
$3{,}0 \times 10^{-6}$ sec	2,15
$2{,}2 \times 10^{-6}$ sec	2,17

Si vede senz'altro che, conformemente alla mia conclusione, col crescere della frequenza va sempre crescendo il valore del rapporto $\frac{R}{R'}$. Ma c'è di più: anche la legge quantitativa, espressa dalla (22), si può ritenere, con discreta approssimazione, confermata dalle esperienze medesime. Infatti, secondo la mia formola, l'espressione:

$$\frac{R}{R'} \sqrt[4]{T}$$

dovrebbe, per alte frequenze, conservare un valore costante.

Ora, se con i dati sopra riferiti si calcola il valore della costante $K = \frac{R}{R'} \sqrt[4]{T}$ si ha:

T	$K = \frac{R}{R'} \sqrt[4]{T}$
$4{,}3 \times 10^{-6}$	$2{,}82 \times 10^{-3/2}$
$3{,}0 \times 10^{-6}$	$2{,}83 \times 10^{-3/2}$
$2{,}2 \times 10^{-6}$	$2{,}64 \times 10^{-3/2}$

Come si vede, specialmente per le prime due frequenze, la concordanza fra la mia formola e le esperienze, se non è casuale, è addirittura perfetta. Quanto alla terza frequenza ritengo che il valore sperimentale di $\frac{R}{R'}$ sia molto più piccolo del vero; pare infatti poco probabile, esaminando la penultima tabella, che, mentre per il passaggio dal periodo

$$T = 4{,}3 \times 10^{6}$$

al periodo

$$T = 3{,}0 \times 10^{-6}$$

il rapporto $\frac{R}{R'}$ subisce un notevole aumento, debba poi quel rapporto nel

(1) l. c., pag. 374.

successivo intervallo, relativamente più ampio, compreso fra il periodo

$$T = 3{,}0 \times 10^{-6}$$

e il periodo

$$T = 2{,}2 \times 10^{-6}$$

mantenere un valore costante.

Per avvalorare le mie conclusioni con una maggior copia di dati sperimentali, ho già da qualche tempo ripreso le misure di resistenza di speciali solenoidi per correnti di alta frequenza, e fra poco ne comunicherò i risultati a questa Accademia.

Finalmente è da rilevarsi che il coefficiente di proporzionalità K dipende certamente dal passo della spirale, e dai ragionamenti da me fatti per venire alla formola finale si capisce che, col crescere del passo, diminuisce il valore del coefficiente b che comparisce nella (1) e con esso il valore della costante K. Anche ciò è pienamente confermato dalle esperienze da me riferite a pag. 375 del citato lavoro.

Meccanica. — *Sul principio dei lavori virtuali in rapporto all'attrito.* Nota di G. Almansi, presentata dal Socio V. Volterra.

1. È oggetto di questa Nota esaminare se il *Principio dei lavori virtuali*, in quanto rappresenta la condizione necessaria e sufficiente per l'equilibrio, non possa applicarsi a quei sistemi di corpi fra le cui superficie si esercita attrito.

Dallo studio di alcuni casi fra i più semplici, apparirà chiaramente quali ipotesi è necessario fare affinchè il detto Principio possa ritenersi valido.

2. Consideriamo da prima un sistema costituito di due corpi a contatto, C e C′, i quali si presentano ai nostri sensi come indeformabili, e separati dal piano Π.

Il corpo C′ sia fisso, C mobile. Le forze esterne agenti sopra C si riducano ad una forza F, applicata ad un suo punto P.

Diciamo n la normale a Π, condotta da P e rivolta verso C′, θ l'angolo che F forma con n.

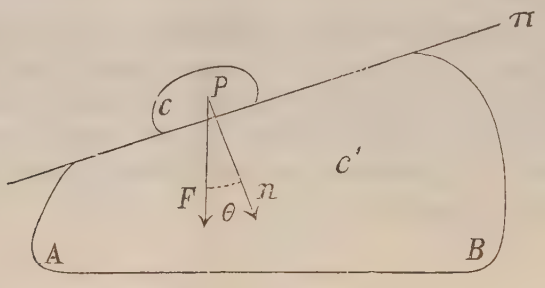
Ammettendo che il Principio de' lavori virtuali sia valido, e denotando con L il lavoro eseguito dalla forza F per uno spostamento di C, la condizione necessaria e sufficiente per l'equilibrio di questo corpo sarà espressa dalla formula

$$L \leqq 0,$$

che dovrà esser verificata per tutti gli spostamenti infinitesimi di C compa-

tibili coi vincoli, ossia colla presenza del corpo C'. È superfluo ricordare che nella formula con cui si esprime il Principio de' lavori virtuali non devono figurare le *resistenze passive* (reazioni dei vincoli) e che il segno $<$ è necessario quando si hanno vincoli *unilaterali*.

In alcuni casi l'esperienza ci dirà che l'equilibrio di C non sussiste se non quando θ abbia sensibilmente il valore *zero*. Supponiamo, invece, di aver constatato che C sta in equilibrio anche se l'angolo θ è diverso da zero, purchè non superi un certo valore Θ compreso fra 0 e $\frac{\pi}{2}$. Noi diciamo in tal caso che fra la superficie di C e quella di C' *si esercita attrito*.



Quando ciò accade, non potremo ritenere che C e C' siano *esattamente* separati dal piano Π: poichè, se ciò fosse, noi potremmo dare a C una traslazione formante un angolo ottuso con n, ma un angolo acuto con F; e per un tale spostamento, a cui i vincoli non si opporrebbero, la forza F eseguirebbe un lavoro $L > 0$.

Se dunque il Principio de' lavori virtuali si vuol ritenere valido anche quando fra le superficie di C e C' si esercita attrito, e d'altra parte non vogliamo introdurre arbitrariamente nuove forze esterne, dobbiamo intanto abbandonare l'ipotesi che i due corpi siano esattamente separati dal piano Π. Noi potremo supporre che si abbiano particelle appartenenti a C situate, rispetto al piano Π, dalla parte verso cui è rivolta la normale n, e particelle di C' situate dal lato opposto, le quali, finchè θ non supera Θ, impediscono a C tutti quegli spostamenti infinitesimi per cui la forza F eseguirebbe un lavoro positivo. Denoteremo con k tali particelle.

Le particelle k, potranno essere, per esempio, dei piccoli coni di rivoluzione, aventi gli assi normali al piano Π, le basi su questo piano, e le generatrici inclinate dell'angolo Θ sul piano stesso: ma è evidente che infinite altre forme si potrebbero loro attribuire.

Per ciascuna delle particelle k appartenenti a C o C', dovremo immaginare, in C' o C, una cavità entro la quale la particella si trova: e non sarà necessario che ogni particella riempia del tutto la cavità corrispondente.

Poichè, conservando a Θ il suo valore, possiamo attribuire alle particelle k dimensioni piccole ad arbitrio, non v'è difficoltà ad ammettere che la loro presenza possa sfuggire alla nostra osservazione. Noi d'altronde non vogliamo affermare che tali particelle esistono, ma che *tutto accade come se esse esistessero, e il Principio de' lavori virtuali fosse valido.*

3. In questo primo caso esaminato, si può conservare l'ipotesi che i due corpi a contatto siano assolutamente indeformabili. Ma ciò in generale non è possibile.

Consideriamo ancora un corpo C apparentemente indeformabile, compreso fra *due* corpi fissi C', C'', limitati dai piani paralleli Π', Π''. Fra la superficie di C, e quelle dei due corpi, coi quali esso è a contatto, si eserciti attrito.

Le forze esterne agenti sopra C si riducono ad una forza F, applicata ad un suo punto P e parallela ai due piani. L'esperienza ci mostrerà che l'equilibrio di C sussiste finchè la grandezza della forza non supera un certo valore F_o.

Analogamente a quanto accadeva nell'altro caso, se si ammette che il Principio d. l. v. sia valido, non potremo ritenere che i corpi C, C', C'' siano esattamente separati dai piani Π', Π''; poichè se ciò fosse, supposto C in equilibrio sotto l'azione di una forza F diversa da zero, noi potremmo dare ad esso una traslazione infinitesima nella direzione e nel verso della forza, che eseguirebbe così un lavoro positivo.

Supporremo dunque che vi siano particelle di C fuori dello spazio compreso fra i due piani, e particelle di C' e C'' entro questo spazio, le quali, finchè i tre corpi non subiscono deformazioni, impediscono a C qualsiasi spostamento.

Ma poichè, quando F supera in grandezza il valore F_o, noi constatiamo uno spostamento di C, dovremo ammettere che i corpi del nostro sistema *possono deformarsi*. Per attenerci all'ipotesi più semplice, supporremo che essi presentino, sia pure in grado piccolissimo, le proprietà degli ordinarî solidi elastici. Diciamo, per una deformazione qualunque del sistema, L il lavoro delle forze esterne, L_i il lavoro delle forze interne: la condizione necessaria e sufficiente per l'equilibrio sarà espressa dalla formula

$$(1) \qquad L + L_i \leqq 0,$$

che dovrà esser verificata per tutte le deformazioni infinitesime che il sistema può subire.

4. Abbiasi ora un sistema di quanti corpi C si voglia, limitati apparentemente dalle superficie Σ. Denoti σ la totale superficie apparente di contatto (nei casi esaminati σ fa parte dei piani Π, Π', Π'').

La presenza delle particelle k che si trovano fuori delle sup. Σ, se trascuriamo le deformazioni elastiche che tali particelle potranno subire, avrà unicamente l'effetto d'introdurre nel sistema un nuovo vincolo, che denoteremo

con V. Fissato il verso della normale n, in ogni punto di σ, e detto μ *il vettore differenza geometrica fra gli spostamenti virtuali di due punti vicinissimi ad un punto* P *di* σ, *e appartenenti l'uno al corpo situato dalla parte di* n, *l'altro all'altro corpo*, il vincolo V consiste in questo, che l'angolo formato da μ con n non può superare il valore $\frac{\pi}{2} - \Theta$.

Introdotto il vincolo V, noi potremo ragionare come se le particelle k non esistessero, e σ fosse la *vera* superficie di contatto fra i corpi del sistema.

5. Posto così il problema, passiamo senz'altro a trasformare, nel caso generale, la formula (1).

Le superficie Σ dei corpi C potranno avere dei punti di contatto con altri corpi (p. es. i punti della superficie AB nel primo caso esaminato). Questi punti, per non complicare inutilmente la questione, li supporremo fissi.

Consideriamo da prima quelle deformazioni per cui lo spostamento è continuo anche nei punti di σ ($\mu = 0$). Si cadrà nel caso di un ordinario solido elastico, e ritroveremo le note relazioni $\frac{\partial t_{11}}{\partial x} + \cdots + X = 0$, ecc. che legano le tensioni interne alle forze esterne.

Teniamo poi conto di tutte le altre possibili deformazioni del sistema. Per ogni corpo C il lavoro

$$\int_C \left\{ X\delta x + Z\delta y + Z\delta z \right\} dC - \int_C \left\{ t_{11} \frac{\partial \delta x}{\partial x} + t_{12} \left(\frac{\partial \delta x}{\partial y} + \frac{\partial \delta x}{\partial x} \right) + \cdots \right\} dC$$

eseguito dalle forze esterne (forze di massa) e dalle forze interne (forze elastiche), avendo presenti le relazioni già stabilite, potremo trasformarlo in un integrale esteso alla sup. Σ di C. Esso sarà uguale a

$$- \int_\Sigma (p\xi + q\eta + r\zeta) d\Sigma,$$

ove per ogni punto P di σ, ξ, η, ζ rappresentano le componenti, secondo la normale interna e due direzioni ortogonali tangenti a σ, dello spostamento di P, $pd\Sigma$, $qd\Sigma$, $rd\Sigma$ le componenti, secondo le stesse direzioni, della forza che agisce sulla faccia esterna dell'elemento $d\Sigma$.

Nei punti di Σ non a contatto con altri corpi del sistema, non appartenenti cioè a σ, l'elemento dell'integrale è nullo.

Il lavoro totale sarà dato dalla formola

$$L + L_i = - \int_\sigma (p\xi + q\eta + r\zeta) d\sigma,$$

ove ξ, η, ζ rappresenteranno le componenti del vettore μ (spostamento rela-

lativo) se intendiamo che $pd\sigma$, $qd\sigma$, $rd\sigma$ sieno le componenti della forza f che agisce sulla faccia dell'elemento $d\sigma$ opposta ad n.

Poichè ξ , η , ζ sono arbitrarie, salvo a soddisfare la condizione imposta dal vincolo V, dovrà essere, in tutti i punti di σ,

$$p\xi + q\eta + r\zeta \geq 0,$$

per qualunque direzione di μ formante con n un angolo non maggiore di $\frac{\pi}{2} - \Theta$; quindi se θ è l'angolo che f forma con n, dovrà essere

$$\theta \leq \Theta.$$

Questa è appunto la condizione d'equilibrio, quale risulta dall'esperienza.

Dunque l'ipotesi che un sistema di corpi a contatto, fra le cui superficie si esercita attrito, sia soggetto al vincolo V, ci permette di stabilire le condizioni necessarie e sufficienti per l'equilibrio, applicando rigorosamente il Principio dei lavori virtuali.

Se diciamo λ la grandezza del vettore proiezione di μ sul piano tangente a σ, la condizione imposta dal vincolo V sarà espressa dalla formula $\xi \geq \lambda \operatorname{tag} \Theta$, ovvero, posto $\operatorname{tag} \Theta = K$,

$$\xi \geq K\lambda. \quad (\xi = \text{comp. normale di } \mu).$$

6. Nel linguaggio ordinario, quando si studiano le condizioni d'equilibrio di un sistema di corpi, le cui superfice presentano attrito, non si parla di *vincoli*, ma di *forze d'attrito*. Noi vogliamo trasformare la formula (1) in modo da poter esprimere la condizione che essa rappresenta, adoperando i termini ordinariamente usati.

Perciò diciamo ora ξ , η , ζ le componenti del vettore μ in una deformazione infinitesima D che sarebbe possibile *se il vincolo* V *non esistesse*: la condizione $\xi \geq K\lambda$ potrà non esser verificata. Poniamo

$$\xi' = \xi + \varphi\lambda \, , \, \eta' = \eta \, , \, \zeta' = \zeta \quad , \quad (\lambda = |\sqrt{\eta^2 + \zeta^2}|)$$

φ essendo una funzione di ξ , η , ζ, tale che risulti sempre $\xi' \geq K\lambda$. Quando è $\xi \geq K\lambda$, supporremo $\varphi = 0$, quando $\xi = 0$, $\varphi = K$.

Una deformazione D' a cui corrisponda il vettore μ' di componenti ξ' , η' , ζ' sarà compatibile anche col vincolo V. E tutte le deformazioni D' compatibili col vincolo V saranno comprese nelle D.

Nella deformazione D' il lavoro $L' + L_i'$ eseguito dalle forze esterne ed interne è dato dalla formula

$$L' + L_i' = -\int_\sigma (p\xi' + q\eta' + r\zeta')d\sigma,$$

la quale, sostituendo a ξ', η', ζ' le loro espressioni $\xi + \varphi\lambda, \eta, \zeta$, e ponendo

$$L_a = -\int_\sigma \varphi\lambda \, pd\sigma,$$

si potrà scrivere

$$L' + L'_i = L + L_i + L_a,$$

ove L ed L_i rappresentano i lavori che eseguirebbero le forze nella def. D.

La condizione necessaria e sufficiente per l'equilibrio del sistema $(L' + L'_i \leq 0)$ sarà quindi espressa dalla formula

$$L + L_i + L_a \leq 0,$$

la quale dovrà esser verificata *per tutte le deformazioni infinitesime* D *che il sistema potrebbe subire se il vincolo* V *non esistesse.*

Possiamo dunque dire che, per quanto riguarda l'equilibrio, *il fenomeno ci si presenta come se tutte le deformazioni* D *fossero possibili, ma per produrre tali deformazioni si dovessero vincere delle forze il cui lavoro fosse uguale ad* L_a. Secondo la rappresentazione che noi abbiamo dato del fenomeno, questo lavoro si riferisce invece ad una deformazione, la quale, composta con D, ci dà una deformazione D′ compatibile con tutti i vincoli a cui il sistema si suppone assoggettato.

Quando il vettore μ è tangente a σ $(\lambda = \mu)$, l'elemento dell'integrale esteso a σ che dà il valore di L_a, è il prodotto della costante — K per la componente normale $pd\sigma$ della pressione che agisce su $d\sigma$, e per lo spostamento tangenziale λ.

La costante positiva $K = \operatorname{tag} \Theta$ avrà in ogni punto di σ un valore determinato, dipendente dalla natura dei due corpi a contatto e delle loro superficie *reali*. Essa non è altro che il *coefficiente d'attrito* (di primo distacco).

Si noti che il lavoro L_a può esser diverso da zero anche se in nessun punto di σ lo spostamento relativo μ giace sul piano tangente. Ciò apparirà ben naturale quando si pensi che σ non è la *vera* superficie di contatto fra i corpi del sistema.

Per una qualsiasi deformazione D diremo che L_a rappresenta il *lavoro delle forze d'attrito*. Chiameremo poi *vincoli apparenti* tutti i vincoli ai quali il sistema si suppone assoggettato, escluso il vincolo V. Onde avremo il teorema:

La condizione necessaria e sufficiente per l'equilibrio di un sistema di corpi a contatto, fra le cui superfice si esercita attrito, è questa: che per qualunque deformazione infinitesima compatibile coi vincoli apparenti, la somma dei lavori eseguiti dalle forze esterne, dalle forze interne, e dalle forze d'attrito sia nulla o negativa.

Matematica. — *Sopra una ricerca di limite.* Nota di Ettore Bortolotti, presentata dal Corrispondente E. Cesàro.

Il teorema:

$$\lim_{n=\infty} \frac{a_1 b_1 + a_2 b_2 + \cdots + a_n b_n}{b_1 + b_2 + \cdots + b_n} = \lim_{n=\infty} \frac{a_1 + a_2 + \cdots + a_n}{n},$$

dal quale, direttamente od indirettamente, hanno preso origine molte ricerche del Cesàro sulla *Aritmetica assintotica* [1], e quelle del Borel sulle *Serie sommabili*; è dimostrato solo nel caso in cui la variabile positiva b_n vada allo zero sempre decrescendo, e la somma $b_1 + b_2 + \cdots + b_n$ cresca oltre ogni limite [2].

Questo è infatti il caso che più naturalmente si presenta nella teoria delle serie a termini positivi; ma il teorema medesimo si presta a molte altre importanti applicazioni, per le quali occorre che le b_n sieno assoggettate a condizioni più larghe.

In particolare, ho dovuto applicarlo allo studio della *frequenza di insiemi lineari*, ed a quello generale della *convergenza di algoritmi infiniti*; in casi in cui le b_n dovevano essere supposte infinite, ed in altri in cui la somma $b_1 + b_2 + \cdots + b_n$, era infinitesima per $n = \infty$.

Ho visto, che pur conservando per la variabile a_n la massima generalità di definizione, il teorema è valido anche in cotesti casi, *quando si ammetta che la variabile monotona*

$$B_n = b_1 + b_2 + \cdots + b_n,$$

abbia *ordine finito di infinito o di infinitesimo*; ma che non è più valido, senza che per le a_n si introducano speciali ipotesi, per variabili B_n crescenti più rapidamente di qualsiasi potenze positiva n^a, o decrescenti più rapidamente di qualunque potenza negativa n^{-a}

1. Teorema 1°. *Se, crescendo n all'infinito, la variabile b_n si conserva monotona e la somma*

$$B_n = b_1 + b_2 + \cdots + b_n \tag{1}$$

(1) Rend. Acc. Sc. fisiche e mat. di Napoli, 1893, pag. 187; Mathesis, 1893, pag. 241, Atti Acc. Sc. di Napoli, 1894, n. 11; Rend. Circ. Mat. di Palermo, tomo I, pp. 224-293.

(2) Vedasi p. es. Cesàro, *Analisi algebrica*, pag. 103.

è infinita di ordine finito, si ha

$$(2)\qquad \lim_{n=\infty} \frac{a_1 b_1 + a_2 b_2 + \cdots + a_n b_n}{b_1 + b_2 + \cdots + b_n} = \lim_{n=\infty} \frac{a_1 + a_2 + \cdots + a_n}{n},$$

purchè il secondo membro esista e sia finito (o nullo).

Se la variabile B_n *è infinita del primo ordine (secondo la definizione di Cauchy)* (1), *il teorema ha luogo anche nella ipotesi che esista solo il primo membro, purchè si sappia che il valore assoluto del secondo membro ha massimo limite finito.* (Questa condizione è in particolare soddisfatta se il valore assoluto $|a_n|$ ha massimo limite finito).

Il teorema è noto per variabili b_n infinitesime; se la variabile monotona b_n non è infinitesima, la somma

$$B_n = b_1 + b_2 + \cdots + b_n,$$

è infinita del primo ordine almeno.

Se B_n è infinita del primo ordine, dovremo avere (2):

$$(3)\qquad \lim_{n=\infty} \frac{\Delta B_n}{B_n} : \frac{1}{n} = 1;$$

se ha ordine finito, maggiore di 1, determineremo due numeri positivi ε, μ, con la condizione:

$$(4)\qquad \begin{cases} \text{min.}\lim_{n=\infty} \dfrac{\Delta B_n}{B_n} : \dfrac{1}{n} \geqq 1 + \varepsilon, \\ \text{max.}\lim_{n=\infty} \dfrac{\Delta B_n}{B_n} : \dfrac{1}{n} < \mu. \end{cases}$$

Pongasi:

$$(5)\qquad a_1 + a_2 + \cdots + a_n = n\lambda_n,$$

$$(6)\qquad c_n = n(b_{n+1} - b_n),$$

$$(7)\quad C_n = c_1 + c_2 + \cdots + c_n = nb_{n+1} - (b_1 + b_2 + \cdots + b_n) = n\Delta B_n - B_n.$$

Avremo le identità:

$$\begin{aligned} a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_n b_n &= \lambda_1 b_1 + (2\lambda_2 - \lambda_1) b_2 + \cdots + (n\lambda_n - (n-1)\lambda_{n-1}) b_n \\ &= \lambda_n \{ b_1 + b_2 + \cdots + b_n + c_1 + c_2 + \cdots + c_n \} - \\ &\quad - (\lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 + \cdots + \lambda_n c_n); \end{aligned}$$

da cui

$$(8)\qquad \begin{aligned} \frac{a_1 b_1 + a_2 b_2 + \cdots + a_n b_n}{b_1 + b_2 + \cdots + b_n} &= \lambda_n + \\ &+ \frac{c_1 + c_2 + \cdots + c_n}{b_1 + b_2 + \cdots + b_n} \left\{ \lambda_n - \frac{\lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 + \cdots + \lambda_n c_n}{c_1 + c_2 + \cdots + c_n} \right\}. \end{aligned}$$

(1) *Oeuvres*, sér. II, t. IV, pag. 281. Vedi ancora: E. Borel, *Leçons sur les séries à termes positifs*; E. Bortolotti, *Lezioni pel calcolo degli infinitesimi* (Modena 1905).

(2) Cfr. Bortolotti, *Contributo alla teoria degli infiniti*, Ann. di Mat. t. XI della serie III, pag. 50; *Lezioni sul calcolo degli infinitesimi*, pag. 50.

Ora

$$(9)\qquad \frac{c_1+c_2+\cdots+c_n}{b_1+b_2+\cdots+b_n}=\frac{n\Delta B_n-B_n}{B_n}=\frac{\Delta B_n}{B_n}:\frac{1}{n}-1;$$

onde, ricordando la (3), si vede che, *se la* B_n *è infinita del primo ordine, si ha*

$$(10)\qquad \lim_{n=\infty}\frac{c_1+c_2+\cdots+c_n}{b_1+b_2+\cdots+b_n}=0.$$

Poichè $|\lambda_n|$ ha massimo limite finito, indicando questo con L, avremo:

$$\begin{cases}\max.\lim_{n=\infty}|\lambda_n|\leq L,\\ \max.\lim_{n=\infty}\left|\dfrac{\lambda_1c_1+\lambda_2c_2+\cdots+\lambda_nc_n}{c_1+c_2+\cdots+c_n}\right|\leq L;\end{cases}$$

onde ancora:

$$\max.\lim_{n=\infty}\left|\lambda_n-\frac{\lambda_1c_1+\lambda_2c_2+\cdots+\lambda_nc_n}{c_1+c_2+\cdots+c_n}\right|<2L,$$

e, per la (10):

$$(11)\qquad \lim_{n=\infty}\frac{c_1+c_2+\cdots+c_n}{b_1+b_2+\cdots+b_n}\left\{\lambda_n-\frac{\lambda_1c_1+\cdots+\lambda_nc_n}{c_1+\cdots+c_n}\right\}=0.$$

Dalla identità (8) ricaviamo dunque:

$$(12)\qquad \lim_{n=\infty}\frac{a_1b_1+a_2b_2+\cdots+a_nb_n}{b_1+b_2+\cdots+b_n}=\lim_{n=\infty}\lambda_n;$$

quando uno dei due membri esista.

Sia invece B_n infinita di ordine superiore al 1°.

Considerando che, in questa ipotesi, la b_n non può essere decrescente; vediamo che la

$$c_n=n(b_{n+1}-b_n)$$

è sempre positiva o nulla, *la* C_n *è dunque monotona*; mentre, dalla prima delle (4), ricaviamo

$$C_n\geq\varepsilon B_n,$$

la quale ci assicura che *la* C_n *è infinita per* $n=\infty$.

Supposto dunque che esista il limite della variabile λ_n, si avrà per un noto teorema:

$$\lim_{n=\infty}\frac{\lambda_1c_1+\lambda_2c_2+\cdots+\lambda_nc_n}{c_1+c_2+\cdots+c_n}=\lim_{n=\infty}\lambda_n,$$

ed in conseguenza, se λ_n è finito o nullo,

$$\lim_{n=\infty}\left\{\lambda_n-\frac{\lambda_1c_1+\lambda_2c_2+\cdots+\lambda_nc_n}{c_1+c_2+\cdots+c_n}\right\}=0.$$

Si ha poi, per le (4), (9),

$$\max.\lim_{n=\infty} \frac{c_1+c_2+\cdots+c_n}{b_1+b_2+\cdots+b_n} = \max.\lim_{n=\infty}\left(\frac{\Delta B_n}{B_n}:\frac{1}{n}-1\right) < \mu - 1.$$

Dunque rimane provato, che

$$\lim_{n=\infty} \frac{c_1+c_2+\cdots+c_n}{b_1+b_2+\cdots+b_n}\left\{\lambda_n - \frac{c_1\lambda_1+c_2\lambda_2+\cdots+c_n\lambda_n}{c_1+c_2+\cdots+c_n}\right\} = 0$$

e, dalla identità (8) ricaviamo

$$\lim_{n=\infty} \frac{a_1b_1+a_2b_2+\cdots+a_nb_n}{b_1+b_2+\cdots+b_n} = \lim_{n=\infty} \lambda_n,$$

purchè il secondo membro esista, e sia finito (o nullo).

2. Teorema 2°. *Se la variabile* $R_n = a_0b_0 - a_1b_1 - \cdots - a_nb_n$, *è infinitesima, la variabile* b_n *è monotona, e la variabile* $\beta = b_0 - b_1 - b_2 - \cdots - b_n$, *è infinitesima, di ordine non superiore a quello di qualunque potenza positiva* $\left(\frac{1}{n}\right)^a$, *di* $\frac{1}{n}$, *si ha*

$$\lim_{n=\infty} \frac{a_0b_0 - a_1b_1 - \cdots - a_nb_n}{b_0 - b_1 - b_2 - \cdots - b_n} = \lim_{n=\infty} \frac{a_1+a_2+\cdots+a_n}{n},$$

purchè il secondo membro esista, e sia finito (o nullo).

Pongasi

$$(13)\qquad \begin{cases} a_0 = \lambda_0\ ,\ a_1+a_2+\cdots+a_n = n\lambda_n \\ c_0 = b_0\ ,\ c_n = n(b_n - b_{n+1}) \\ \gamma_n = c_0 - c_1 - c_2 - \cdots - c_n = \beta_n + nb_{n+1}. \end{cases}$$

Per la convergenza della serie a termini positivi monotoni Σb_n, supposta dal nostro enunciato, si ha

$$\lim_{n=\infty} nb_{n+1} = 0;$$

ed anche perciò, dalle (13),

$$\lim_{n=\infty} \gamma_n = 0.$$

La serie $\sum_{n=1}^{\infty} c_n$, converge dunque verso la somma c_0.

Si ha poi la identità

$$a_0b_0 - a_1b_1 - \cdots - a_nb_n =$$

$$= a_0b_0 - \lambda_1b_1 - (2\lambda_2 - \lambda_1)\,b_2 - \cdots - (n\lambda_n - (n-1)\,\lambda_{n-1})\,b_n$$
$$= \lambda_0c_0 - \lambda_1c_1 - \lambda_2c_2 - \cdots - n\lambda_n\,b_{n+1}.$$

Da cui

$$(14)\qquad a_0b_0 - a_1b_1 - \cdots - a_nb_n = \\ = \lambda_0c_0 - \lambda_1c_1 - \lambda_2c_2 - \cdots - \lambda_nc_n + \lambda_n(\beta_n - \gamma_n).$$

Osserviamo anzitutto che

$$\lim_{n=\infty} \lambda_0c_0 - \lambda_1c_1 - \lambda_2c_2 - \cdots - \lambda_nc_n = 0,$$

cioè che *le serie* $\sum_1^\infty \lambda_nc_n$ *converge verso la somma* $c_0\lambda_0$.

In secondo luogo poi, dividendo per β_n, abbiamo dalla (14):

$$(15)\qquad \frac{a_0b_0 - a_1b_1 - \cdots - a_nb_n}{b_0 - b_1 - \cdots - b_n} = \lambda_n + \frac{\gamma_n}{\beta_n}\left\{\frac{\lambda_0c_0 - \lambda_1c_1 - \cdots - \lambda_nc_n}{c_0 - c_1 - \cdots - c_n} - \lambda_n\right\}.$$

Poichè la variabile

$$\gamma_n = c_0 - c_1 - \cdots - c_n,$$

al crescere indefinito di n, tende allo zero, senza mai crescere; ed anche la variabile

$$\lambda_0c_0 - \lambda_1c_1 - \cdots - \lambda_nc_n,$$

è infinitesima, avremo

$$\lim_{n=\infty} \frac{\lambda_0c_0 - \lambda_1c_1 - \cdots - \lambda_nc_n}{c_0 - c_1 - \cdots - c_n} = \lim_{n=\infty} c_n,$$

purchè esista il secondo membro, ed anche perciò:

$$\lim_{n=\infty}\left\{\frac{\lambda_0c_0 - \lambda_1c_1 - \cdots - \lambda_nc_n}{c_0 - c_1 - \cdots - c_n} - \lambda_n\right\} = 0.$$

Siccome poi

$$\frac{\gamma_n}{\beta_n} = \frac{\beta_n + nb_{n+1}}{\beta_n} = 1 + \frac{nb_{n+1}}{\beta_n} = 1 + \frac{\Delta\beta_n}{\beta_n} : \frac{\Delta\left(\frac{1}{n}\right)}{\frac{1}{n+1}};$$

ed è noto che, se la variabile β_n ha ordine finito di infinitesimo, si può determinare un numero L tale che

$$\max.\lim_{n=\infty} \frac{\Delta\beta_n}{\beta_n} : \frac{\Delta\left(\frac{1}{n}\right)}{\frac{1}{n}} < L;$$

così rimane provato, che

$$\lim_{n=\infty} \frac{\gamma_n}{\beta_n}\left\{\frac{\lambda_0c_0 - \lambda_1c_1 - \cdots - \lambda_nc_n}{c_0 - c_1 - \cdots - c_n} - \lambda_n\right\} = 0;$$

ed infine, per la (15),

$$\lim_{n=\infty} \frac{a_0 b_0 - a_1 b_1 - \cdots - a_n b_n}{b_0 - b_1 - \cdots - b_n} = \lim_{n=\infty} \lambda_n .$$

3. I risultamenti ottenuti si possono riassumere nell'enunciato seguente:

Teorema 3°. *Date due serie*:

$$\sum_1^\infty u_n \quad , \quad \sum_1^\infty b_n ,$$

delle quali la seconda è a termini positivi, monotoni; se al tendere di n all'infinito, esiste limite determinato e finito per la media:

$$\frac{1}{n}\left(\frac{u_1}{b_1} + \frac{u_2}{b_2} + \cdots + \frac{u_n}{b_n}\right),$$

dei rapporti dei primi n termini corrispondenti; allo stesso limite tende il rapporto

$$\frac{U_n}{B_n} = \frac{u_1 + u_2 + \cdots + u_n}{b_1 + b_2 + \cdots + b_n} ,$$

delle loro somme, quando la Σb_n *sia divergente; od il rapporto*

$$\frac{R_n}{\beta_n} = \frac{u_{n+1} + u_{n+2} + \cdots}{b_{n+1} + b_{n+2} + \cdots}$$

dei loro resti, se entrambe convergano; purchè la variabile B_n *non diverga nel primo caso più rapidamente di qualunque potenza positiva* n^a *della n, o la* B_n *non sia, nel secondo caso, infinitesima di ordine superiore a quello di qualunque potenza negativa* $\frac{1}{n^a}$, *della n.*

4. Le condizioni che in questo enunciato si sono imposte, circa la rapidità di crescenza della B_n, o la rapidità di evanescenza della β_n, sono essenziali.

Senza entrare qui in particolari minuti, che troveranno posto in una Memoria di prossima pubblicazione negli Atti dell'Accademia di Scienze lettere ed arti in Modena; mi basti osservare, che fatto

$$\left\{\begin{array}{l} \frac{u_1}{b_1} = 0 \, , \, \frac{u_2}{b_2} = 0 \, , \, \ldots \, , \, \frac{u_r}{b_r} = 0 \, , \, \frac{u_{r+1}}{b_{r+1}} = 1 \, , \, \frac{u_{r+2}}{b_{r+2}} = 1 \, , \, \ldots \, , \, \frac{u_{r+\frac{r}{\lg r}}}{b_{r+\frac{r}{\lg r}}} = 1 \, , \\ \frac{u_{r+\frac{r}{\lg r}+1}}{b_{r+\frac{r}{\lg r}+1}} = 0 \, , \, \frac{u_{r+\frac{r}{\lg r}+2}}{b_{r+\frac{r}{\lg r}+2}} = , \ldots , \\ \qquad\qquad \frac{u_{r^2}}{b_{r^2}} = 0 \, , \, \frac{u_{r^2+1}}{b_{r^2+1}} = 1 \, , \, \frac{u_{r^2+2}}{b_{r^2+2}} = 1 \, , \, \ldots \, , \, \frac{u_{r^2+\frac{r^2}{(\lg r)^2}}}{b_{r^2+\frac{r^2}{(\lg r)^2}}} = 1 \, , \\ \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \\ r > 2 , \end{array}\right.$$

dove si è scritto brevemente

$$\frac{r}{\lg r}\ ,\ \frac{r^2}{(\mathrm{G}\, r)^2}\cdots$$

invece dei massimi interi contenuti in quelle espressioni; si ha

$$\lim_{n=\infty} \frac{1}{n}\left\{\frac{u_1}{b_1}+\frac{u_2}{b_2}+\cdots+\frac{u_n}{b_n}\right\}=0.$$

Se poi si prende $b_n = e^{n^{\frac{1}{\mu}}}$, μ positivo arbitrario, si trova che il rapporto

$$\frac{u_1+u_2+\cdots+u_n}{b_1+b_2+\cdots+b_n}\ ,$$

non cessa di oscillare fra i limiti 0, 1.

Matematica. — *Ricerche sulle funzioni derivate.* Nota di Beppo Levi, presentata dal Socio C. Segre.

Riprendo in questa Nota e nella successiva lo studio delle relazioni fra il comportamento delle funzioni derivate e quello delle loro funzioni primitive, di cui già trattai in altra Nota (1) portante lo stesso titolo. E con nuove argomentazioni mostrerò come i risultati già ottenuti per le funzioni a funzioni derivate limitate si estendano ancora a casi molto più generali.

1. *Se una funzione continua* $\psi(x)$ *ha in un intervallo* $a \ldots b$ *un incremento di valor assoluto* K *e se si sa che, tolto dall'intervallo* $a \ldots b$ *un aggregato* A *di punti cui corrisponde un aggregato di valori di* $\psi(x)$ *di misura* $\mathrm{H} < \mathrm{K}$ (2), *in tutti i punti residui, fatta eccezione per quelli di un aggregato di misura nulla, la derivata superiore a destra della* $\psi(x)$ *è nulla, esistono in* $a \ldots b$ *infiniti punti non appartenenti ad* A *ed in cui almeno una derivata di* $\psi(x)$ *è infinita* (La proposizione rimane evidentemente vera se in luogo della derivata superiore a destra si considera uno qualunque degli altri tre numeri derivati (3)).

(1) Vedi pag. 433.

(2) La dimostrazione si semplifica notevolmente nell'ipotesi della non esistenza dell'aggregato A; il lettore potrà ottenere tal semplificazione considerando come nulli i segmenti e aggregati di segmenti $\mathcal{S}, \mathrm{S}, s_i, \sigma_i$, e nulli pure i numeri H, χ e come non esistenti quindi le considerazioni che a questi elementi si riferiscono.

(3) Il ragionamento si ripete per questi altri numeri derivati, per semplice analogia. D'altronde una osservazione già fatta nella Nota precedente (n. 3) permette di dedurre le proposizioni analoghe direttamente da quella del testo, senza riprendere il ragionamento. Nel seguito le proposizioni analoghe a quelle enunciate, per le singole funzioni derivate, saranno costantemente sottintese.

Si chiami B l'aggregato dei punti di $a \ldots b$, non appartenenti ad A, ed in cui si sa che la derivata superiore a destra di $\psi(x)$ è nulla; C l'aggregato di misura nulla di punti non appartenenti ad A in cui non si conosce la derivata di $\psi(x)$, $\mathfrak{A}$ l'aggregato dei valori di $\psi(x)$ corrispondenti ai punti di A.

Assegnato arbitrariamente un $\chi > 0$, si può determinare un aggregato $\mathcal{S}$ di segmenti di misura totale compresa fra H e $H + \chi$, contenente nel suo interno $\mathfrak{A}$. Se x_0 è un punto di A, il valore corrispondente $\psi(x_0)$ di $\psi(x)$ sarà interno a qualche segmento di $\mathcal{S}$ e, per la continuità di ψ, si potrà determinare un intervallo contenente x_0 nel suo interno e tale che ai punti di esso corrispondano solo valori di $\psi(x)$ interni a quel segmento di $\mathcal{S}$. Per tal modo si verrà a rinchiudere A dentro un aggregato S di segmenti ai cui punti corrispondono solo valori di $\psi(x)$ interni ad $\mathcal{S}$; e riunendo convenientemente in un unico più segmenti di tale aggregato quando si sovrappongano parzialmente, o totalmente, od abbiano un estremo comune, si potrà supporre che questo aggregato consti di una infinità numerabile di segmenti non aventi punti comuni. Gli estremi dei segmenti di S appartengono a B e a C.

Si supponga scomposto l'intervallo $a \ldots b$ in una somma qualsiasi di segmenti Δ: la somma degli incrementi di ψ nei segmenti di questo aggregato è in valore assoluto $= K$: ma l'aggregato dei valori di ψ corrispondenti a punti di S ha misura $< H + \chi$ e tal misura è d'altronde maggiore o uguale al valore assoluto della somma degli incrementi di ψ nei segmenti di S od in qualsiasi aggregato di segmenti contenuto in S: dunque anche il valore assoluto di questa somma è $< H + \chi$. Se quindi si sopprime in Δ un aggregato di segmenti σ, contenuti in S, e tali che $\Delta - \sigma$ sia ancora un aggregato di segmenti, il valore assoluto della somma degli incrementi di ψ nei segmenti di $\Delta - \sigma$ è, qualunque sia σ, $> K - H - \chi$.

In S potrà esser contenuta una parte di C; il ragionamento che segue mostrerà che questa parte non può estendersi a tutto C: in ogni modo si chiami C′ la parte di C esterna ad S, ammettendo, al bisogno ch'essa possa esser nulla.

Si supponga ora fissata una numerazione dei segmenti di S, ed i segmenti così numerati si chiamino $s_1, s_2, \ldots$

Si rinchiuda allora C′ in un aggregato T_{η_1} di segmenti non aventi fra loro punti comuni e aventi comuni con s_1 al più estremi, e di misura totale $< \eta_1$, ove η_1 è un numero che si può assegnare arbitrariamente e di cui ci riserviamo di disporre. Vogliamo dimostrare che *in* T_{η_1} *è contenuto qualche segmento tale che, detta* ζ_1 *la sua lunghezza, il valore assoluto della somma degli incrementi di* $\psi(x)$ *nei segmenti che si ottengono sopprimendo in esso un aggregato qualsiasi* (che può essere nullo) *di segmenti contenuti in* S, *sia sempre* $> (K - H - \chi - \varepsilon)\frac{\zeta_1}{\eta_1}$.

Consideriamo perciò l'aggregato $S + T_{n_1}$: qualora avvenisse ch'esso ricopra tutto l'intervallo $a \dots b$, lo si pensi ridotto ad un aggregato semplice di segmenti senza parti comuni e di cui sia parte l'aggregato T_{n_1}; si potrà considerare questo come l'aggregato A delle linee precedenti. Se in questo aggregato si pensano quindi soppressi i segmenti (contenuti in S) esterni ai segmenti di T_{n_1} ed un aggregato arbitrario σ_1 di altri segmenti contenuti in S, il valore assoluto della somma degli incrementi di ψ nei segmenti di $T_{n_1} - \sigma_1$ è, qualunque sia σ_1 (eventualmente anche nullo), $> K - H - \chi$ (> 0 perchè $H < K$ e quindi, per χ sufficientemente piccolo, $H + \chi < K$). Per unità di linguaggio con quanto segue, potremo, a maggior ragione, asserire che il valore assoluto di tal somma è $> K - H - \chi - \varepsilon$ e si potranno chiamare, nella presente ipotesi, t i segmenti di T_{n_1} e T'_{n_1} l'aggregato T_{n_1} medesimo.

Se invece $S + T_{n_1}$ non ricopre tutto l'intervallo $a \dots b$, si consideri l'aggregato U dei segmenti senza punti comuni che contiene tutti e soli i punti di $S + T_{n_1}$, e si pensino numerati in un modo qualsiasi questi segmenti, e quindi i loro estremi destri. Ciascuno di questi estremi appartiene a B.

Assegnato arbitrariamente un ε, ad ogni punto x di B si può far corrispondere un intervallo $x \dots x + h (h > 0)$ massimo tale che $|\psi(x + h) - \psi(x)| \leq \frac{\varepsilon}{b - a} h$: il punto $x + h$ non apparterrà a B perchè, qualora vi appartenesse gli corrisponderebbe un $h_1 > 0$ tale che $|\psi(x + h + h_1) - \psi(x + h)| \leq \frac{\varepsilon}{b - a} h_1$ e sarebbe $|\psi(x + h + h_1) - \psi(x)| \leq |\psi(x + h + h_1) - \psi(x + h)| + |\psi(x + h) - \psi(x)| \leq \frac{\varepsilon}{b - a}(h + h_1)$: l'intervallo $x \dots x + h + h_1$ dovrebbe quindi sostituirsi a $x \dots x + h$. È quanto dire che ciascun punto $x + h$ è *interno* a un segmento di U.

Ciò posto sia x_1 il primo estremo destro di segmenti di U nella numerazione dianzi supposta, h_1 il corrispondente valore di h, secondo la precedente definizione: si chiami l_1 il segmento $x_1 \dots x_1 + h_1$; se inoltre l'estremo $x_1 + h_1$ è interno ad un segmento $\alpha_1 \dots \beta_1$ di $T_{n_1} (\alpha_1 < x_1 + h_1 < \beta_1)$ si chiami t_1 il segmento $x_1 + h_1 \dots \beta_1$. Sia poi x_2 il primo estremo destro di segmenti di U che nella supposta numerazione segue x_1 e che è esterno a $x_1 \dots x_1 + h_1$ (quindi anche esterno o estremo a $x_1 \dots \beta_1$); sia h_2 il massimo valore di h per cui $|\psi(x_2 + h) - \psi(x_2)| \leq \frac{\varepsilon}{b - a} h$ e il segmento $x_2 \dots x_2 + h_2$ non ha punti comuni con $x_1 \dots x_1 + h_1$ (è certo $h_2 > 0$). Si chiami l_2 il segmento $x_2 \dots x_2 + h_2$ e, se $x_2 + h_2$ è interno all'intervallo $\alpha_2 \dots \beta_2$ di T_{n_1}, si chiami t_2 il segmento $x_2 + h_2 \dots \beta_2$. Analoga operazione si ripeta per l'estremo destro di segmenti di U, primo, nella supposta numerazione, fra quelli esterni a $x_1 \dots x_1 + h_1$, $x_2 \dots x_2 + h_2$, chiedendo che il corrispondente

segmento $x_3 \dots x_3 + h_3 \equiv l_3$ non abbia punti comuni coi segmenti precedenti e così via. Si chiami L l'aggregato dei segmenti l; si chiamino poi segmenti t, oltre quelli or ora definiti, ancora tutti i segmenti di T_{η_1} completamente esterni ai segmenti l e si chiami T'_{η_1} l'aggregato dei segmenti t. L'aggregato $S + L + T'_{\eta_1}$ ricopre interamente $a \dots b$; si può quindi ripetere per esso l'osservazione fatta poco fa, nell'ipotesi che $S + T_{\eta_1}$ ricoprisse $a \dots b$ e considerarlo cioè come l'aggregato A del principio: si conclude che il valore assoluto della somma degli incrementi di $\psi(x)$ nei segmenti l e in quelli dell'aggregato $L + T'_{\eta_1} - \sigma_1$ ottenuto sopprimendo in $L + T'_{\eta_1}$ un aggregato qualunque σ_1 di segmenti contenuti in S è $> K - H - \chi$. Questo valore assoluto non può che accrescersi se a qualcuno degli incrementi addendi si sostituisce il suo valore assoluto; ora la somma dei valori assoluti degli incrementi di $\psi(x)$ nei segmenti l è

$$< \frac{\varepsilon}{b-a} \sum_i l_i < \varepsilon$$

poichè $\sum l_i < b - a$; quindi il valore assoluto della somma degli incrementi di $\psi(x)$ nei segmenti di $T'_{\eta_1} - \sigma_1$ — e a più forte ragione la somma dei valori assoluti delle somme formate ciascuna con quelli di tali incrementi che appartengono a segmenti di uno stesso t — è $> K - H - \chi - \varepsilon$ [1]. Sia η' la misura totale di $T'_{\eta_1}(\eta' \leq \eta_1)$; fra i segmenti t dovrà esservene qualcuno tale che, detta ζ_1 la lunghezza dell'intervallo, il valore assoluto della somma degli incrementi di $\psi(x)$ nei segmenti contenuti in esso ed esterni a σ_1 è, qualunque sia σ_1 [2],

$$> \left\{K - H - \chi - \varepsilon\right\} \frac{\zeta_1}{\eta'} \geq \left\{K - H - \chi - \varepsilon\right\} \frac{\zeta_1}{\eta_1}.$$

Si chiami τ_1 un segmento per cui questo fatto si verifichi.

Si può ripetere sopra τ_1 il ragionamento ora fatto per il segmento $a \dots b$, con poche modificazioni; si costruirà cioè un aggregato di segmenti T_{η_2} di misura totale $\eta_2 < \zeta_1$, contenenti nel loro interno la parte di C' contenuta in τ_1 e non aventi fra loro punti comuni, ed aventi al più estremi comuni con s_2, e, scegliendo il numero $\varepsilon\zeta_1$ a far l'ufficio di ε, si concluderà esistere

[1] Se cioè, per ciascun segmento t esistesse un σ_1 contenuto in esso per cui questa disuguaglianza non fosse soddisfatta quando si considerano gli incrementi nei soli segmenti di $t - \sigma_1$, si osservi che i segmenti t sono esterni tutti l'uno all'altro, e si consideri quindi l'aggregato di segmenti ottenuto sopprimendo da T'_{η_1} la somma di questi aggregati σ_1 contenuti nei singoli t; in questo aggregato non potrebbe la somma di incrementi di cui sopra essere in valore assoluto $> K - H - \chi - \varepsilon$.

[2] Per la continuità $\psi(x)$ la misura di T'_{η_1} e quindi quella di T_{η_1} non potrebbe dunque esser nulla: non potrebbe cioè mancare l'aggregato C'.

in τ_1 un segmento τ_2 di lunghezza ζ_2 tale che il valore assoluto della somma degli incrementi di $\psi(x)$ nei segmenti ottenuti sopprimendovi un (qualunque) aggregato σ_2 di segmenti contenuti in S è

$$> \{K - H - \chi - (1 + \eta_1)\,\varepsilon\}\,\frac{\zeta_1\,\zeta_2}{\eta_1\,\eta_2}.$$

E del pari in τ_2 si riuscirà a determinare un segmento τ_3 di lunghezza ζ_3 non avente punti comuni con s_3 e tale che il valore assoluto della somma degli incrementi di $\psi(x)$ nei segmenti ottenuti sopprimendovi un qualunque aggregato σ_3 di segmenti contenuti in S è

$$> \{K - H - \chi - (1 + \eta_1 + \eta_1\,\eta_2)\,\varepsilon\}\,\frac{\zeta_1\,\zeta_2\,\zeta_3}{\eta_1\,\eta_2\,\eta_3}.$$

e così via.

I numeri η_i restano arbitrari: si prenda

$$\eta_1 = \eta < 1 - \frac{\varepsilon}{K - H - \chi}\quad,\quad \eta_{i+1} = \zeta_i\,\eta$$

Il valore assoluto della somma degli incrementi di $\psi(x)$ in ogni aggregato di segmenti ottenuto sopprimendo in τ_i un aggregato di segmenti contenuti in S risulterà

$$(\alpha)\qquad > \left\{\frac{K - H - \chi}{\eta^i} - \left(\frac{1}{\eta^i} + \frac{1}{\eta^{i-1}} + \frac{\zeta_1}{\eta^{i-2}} + \cdots \frac{\zeta_1\,\zeta_2 \cdots \zeta_{i-1}}{\eta}\right)\varepsilon\right\}\zeta_i$$

e quindi, poichè

$$\zeta_i < \eta_i < \eta < 1,$$

$$> \left\{\frac{K - H - \chi}{\eta_i^{\,i}} - \left(\frac{1}{\eta_i^{\,i}} + \frac{1}{\eta_i^{\,i-1}} + \frac{1}{\eta_i^{\,i-2}} + \cdots + \frac{1}{\eta}\right)\varepsilon\right\}\zeta_i$$

$$> \left\{\frac{K - H - \chi}{\eta^i} - \frac{\varepsilon}{\eta^i(1 - \eta)}\right\}\zeta_i = \{(K - H - \chi)(1 - \eta) - \varepsilon\}\,\frac{\zeta_i}{\eta^i(1 - \eta)}.$$

Si osservi ora che, per la scelta fatta di η, $\varepsilon < (K - H - \chi)(1 - \eta)$ e si ponga $(K - H - \chi)(1 - \eta) - \varepsilon = M$ (> 0): l'espressione (α) risulta così $> \dfrac{M}{\eta^i(1 - \eta)}\,\zeta_i$.

Si supponga ora ciascuno degli aggregati σ_i nullo; risulterà, in particolare, che il valore assoluto dell'incremento di $\psi(x)$ in ciascun segmento τ_i è $> \dfrac{M}{\eta^i(1 - \eta)}\,\zeta_i$, ed il rapporto incrementale è quindi $> \dfrac{M}{\eta^i(1 - \eta)}$ [1].

[1] Il risultato finale trova quindi solo applicazione nell'ipotesi che gli aggregati σ_i siano nulli: cionondimeno tale ipotesi non poteva farsi fin da principio, perchè è invece essenziale nel passaggio da un segmento τ_i al successivo che si possa valutare l'incremento totale di $\psi(x)$ in un aggregato di segmenti ottenuti sopprimendo in τ_i un aggregato contenuto in S.

Col crescere indefinito di i i segmenti τ_i, tutti interni l'uno all'altro e di lunghezze ζ_i tendenti a 0 ($\zeta_i < \eta_i < \eta^i$) tendono ad un punto limite P, interno a tutti e il detto rapporto incrementale tende a ∞: nel punto P è dunque infinita almeno una derivata di $\psi(x)$. Ed il punto P non apparterrà ad A, perchè ciascun segmento τ_i non contiene punti di $s_1, s_2, \ldots, s_i$ e quindi nessun punto di A appartiene a tutti i segmenti τ_i.

Evidentemente non il solo punto P ottenuto con una determinata scelta dei segmenti τ_i sarà in tali condizioni, perchè in $a \ldots b$ si potranno determinare segmenti parziali, non contenenti P e soddisfacenti alle ipotesi della nostra proposizione, contenenti quindi essi stessi nuovi punti come P. Ma si può aggiungere di più: *all'aggregato dei punti come* P *in cui una derivata di* $\psi(x)$ *è infinita deve corrispondere un aggregato di valori di* $\psi(x)$ *di misura* $\geq K - H$; infatti quando un aggregato di tali punti fosse noto, e l'aggregato dei valori corrispondenti di $\psi(x)$ avesse misura $< K - H$, si potrebbe aggiungere tale aggregato di punti P all'aggregato A e si otterrebbe ancora un aggregato di punti cui corrisponderebbe un aggregato di valori di $\psi(x)$ di misura $< K$, onde si dovrebbe concludere che, oltre ai punti noti, altri punti in $a \ldots b$ dovrebbero avere almeno una derivata infinita.

In particolare questa osservazione ci mostra che *i punti dell'intervallo* $a \ldots b$ *in cui almeno una derivata è infinita costituiscono un aggregato non numerabile* (che anzi ha la potenza del continuo od almeno è incapace di essere ben ordinato). Infatti l'aggregato dei valori corrispondenti di $\psi(x)$ ha la potenza del continuo: quindi, facendo corrispondere ad ognuno di questi valori l'aggregato dei punti P in cui tal valore è assunto da $\psi(x)$, l'aggregato dei punti P viene a spezzarsi in un insieme di aggregati parziali staccati della potenza del continuo [1] [2].

[1] Cfr. la mia Nota *Intorno alla teoria degli aggregati*, Rendiconti del R. Ist. Lombardo (2), 35, 1902.

[2] La proposizione dimostrata in questo numero merita di essere confrontata con una varietà di proposizioni analoghe note, e che, nella forma esteriore della loro espressione più usuale *potrebbero parere* identiche ad essa, se non talora più espressive.

È noto anzitutto che una funzione continua che non sia costante in un intervallo $a \ldots b$ ha ciascuna delle sue derivate non nulla in un aggregato di punti che ha la potenza del continuo (V. Dini, Luroth-Schepp, *Grundlagen für eine Th. d. Functionen* u. s. w. pp. 96-98. Scheeffer, Acta Math. 5, pag. 283. Schoenflies, *Bericht ü. Mengenlehre*, Jahresber. d. d. Math.-Ver. 8, 1900, pp. 214-215 (in quest'ultimo luogo l'enunciato contiene condizioni eccessive)). Se poi tale aggregato ha misura nulla *nel senso di Jordan* è noto pure che esiste ancora in esso un aggregato parziale della potenza del continuo in cui almeno una derivata diviene infinita (Schoenflies, l. c. 171-172): questo enunciato è evidentemente un caso particolare di quello del testo, ma la notevole restrizione che in esso va rilevata sta nel trattarsi di aggregati di misura nulla nel senso di Jordan, mentre noi attribuiamo alle stesse parole il significato ben più largo di Borel-Lebesgue (i nostri aggregati di misura nulla possono p. es. essere densi nell'intervallo totale). A questo riguardo si avvicinerà meglio alla nostra la proposizione dello Scheeffer (l. c., pag. 189)

2. Qualche osservazione complementare merita di essere aggiunta alla precedente proposizione. In essa invero da ipotesi relative al comportamento della derivata superiore a destra (ed analoghe proposizioni si avrebbero per le altre funzioni derivate) si conclude solo per l'esistenza di valori infiniti di una indeterminata delle quattro derivate. Una maggior precisione si può evidentemente portare tenendo conto del segno dell'incremento $\psi(b) - \psi(a)$: *sarà, nei punti* P *del numero precedente* $= +\infty$ *una almeno delle derivate superiori* (*a destra o a sinistra*) *se questo incremento è positivo, sarà* $= -\infty$ *una almeno delle derivate inferiori se questo incremento è negativo.*

Si ricordi ancora che in ogni intervallo le quattro derivate hanno lo stesso limite superiore e lo stesso limite inferiore: ciascun punto P sarà quindi punto limite d'un aggregato di punti in cui una qualunque delle quattro derivate prende valori — positivi o negativi a seconda dei due casi — in valore assoluto grandi a piacere. Questa osservazione ci permette di enunciare la precedente proposizione nella forma: *l'aggregato che si ottiene per chiusura di* C *contiene un aggregato di punti in ogni intorno di ciascuno dei quali una derivata determinata* (p. es. la medesima derivata superiore a destra) *diviene grande a piacere positivamente o negativamente.* Un risultato più esplicito si ottiene quando si supponga $H = 0$: si potrà dire allora che *se la funzione* $\psi(x)$ *ha derivata superiore a destra nulla in ogni punto di* $a \ldots b$, *tolti i punti di un aggregato* C *di misura nulla ed ha in* $a \ldots b$ *incremento finito, ogni punto dell'aggregato* C *è punto limite di una serie di punti dell'aggregato medesimo in cui la detta derivata superiore a destra assume valori assoluti grandi a piacere*: perchè un punto di C che non fosse in queste condizioni sarebbe interno ad un intervallo in cui nessuna derivata di $\psi(x)$ sarebbe infinita, e quindi $\psi(x)$ sarebbe costante e ogni sua derivata nulla. E *l'aggregato dei valori di* $\psi(x)$

---

che qui, per comodità del confronto, riproduciamo in un caso particolare: « Una funzione « che non sia una costante non può avere la sua derivata superiore a destra (o un'altra « funzione derivata) nulla in tutto l'intervallo $a \ldots b$, ad eccezione di un aggregato di « punti i cui punti limiti sono tali che: 1° l'aggregato di quelli nell'intorno di ciascuno « dei quali tal derivata è limitata, ma in valore assoluto $> \varepsilon$ ha misura nulla nel senso « di Jordan, qualunque sia ε; 2° nell'aggregato dei punti nell'intorno di ciascuno dei « quali essa derivata può assumere valori assoluti grandi a piacere, la funzione assume « un aggregato di valori di misura nulla (nel senso di Jordan) ». Ora è ben vero che l'aggregato eccezionale dello Scheeffer — pur avendo misura nulla nel senso di Borel-Lebesgue — non ha però misura nulla nel senso di Jordan, avvicinandosi con ciò agli aggregati nostri, senza però rappresentarne il tipo più generale, ma la parte di questo aggregato in cui la funzione derivata considerata non è limitata si suppone abbia per corrispondente un aggregato di valori della funzione primitiva di misura nulla *nel senso di Jordan*.

nei punti in cui almeno una derivata è infinita ha allora misura eguale alla variazione totale di $\psi(x)$.

3. Corollario immediato delle precedenti proposizioni è che: *Date due funzioni* $F(x), \Phi(x)$, *una delle quali* Φ *abbia derivata unica a destra in tutti i punti di un intervallo* $a \ldots b$, *tolti al più i punti di un aggregato di misura nulla, l'altra* F *abbia negli stessi punti la derivata superiore a destra uguale alla nominata derivata di* Φ; *se inoltre le due funzioni hanno tutte le derivate finite in tutti punti dell'intervallo tolti al più quelli di un aggregato cui corrisponde un aggregato di valori di* $F - \Phi$ *di misura nulla; si potrà affermare che* F *e* Φ *non possono differire fra loro che per una costante.*

Indichino infatti i segni $D^+ D_+$ le derivate a destra, superiore ed inferiore; si ha

$$D^+ F(x) - D_+ \Phi(x) \geq D^+(F(x) - \Phi(x)) \geq D^+ F(x) - D^+ \Phi(x).$$

Dalle fatte ipotesi risulta quindi che $F(x) - \Phi(x)$ ha derivata superiore a destra nulla in tutti i punti di $a \ldots b$ tolti al più i punti di un aggregato di misura nulla; d'altra parte le disuguaglianze analoghe che legano le altre derivate di $F(x) - \Phi(x)$ a quelle di $F(x)$ e di $\Phi(x)$ e l'ipotesi fatta nell'enunciato, relativamente all'aggregato di punti in cui qualcuna delle derivate di $F(x)$ o di $\Phi(x)$ può non essere finita, ci dicono che tutte le derivate di $F(x) - \Phi(x)$ sono finite in ogni punto di $a \ldots b$, tolti al più i punti di un aggregato cui corrisponde un aggregato di misura nulla di valori di $F - \Phi$. La funzione $F(x) - \Phi(x)$ non potrebbe quindi subire un incremento qualsiasi in alcun intervallo contenuto in $a \ldots b$, senza contraddire alla proposizione del n. 1.

Mineralogia. — *Appunti sulla scheelite di Traversella.* Nota di Ferruccio Zambonini, presentata dal Socio G. Strüver.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Da circa due anni mi stavo occupando dello studio della scheelite di Traversella, ma la Nota testè pubblicata dal dott. Colomba (1) sullo stesso argomento mi costringe a render noti brevemente soltanto quei risultati da me ottenuti che possono, in certo modo, completare il lavoro del Colomba. E ciò tanto più che il materiale che io ho avuto a mia disposizione era meno interessante di quello che il Colomba ha illustrato.

Le forme da me osservate sono le seguenti: c }001{, a }100{, q_1 }120{, p }111{, β }113{, v }112{, f }114{, e {101}, o {102}, d {105}, s_1 }131{,

(1) *Sulla scheelite di Traversella.* Rendiconti R. Acc. Lincei, 1° sem. 1906, XV, 281.

x }416{, già note nella scheelite, e μ }338{, ζ }227{, λ }507{, ν }407{ nuove per il minerale. Di queste ultime }407{ è da considerarsi come incerta. Delle forme già note, c, β, q e x sono nuove per la località, ma le prime tre sono state già descritte dal Colomba. Dalla semplice ispezione delle forme semplici trovate rispettivamente dal Colomba e da me risulta la differenza nel materiale studiato: in quello di Colomba, infatti, sono presenti spesso gli emidiottaedri; nel mio, invece, notevoli e frequenti sono gli ottaedri. I cristalli da me studiati provengono, infatti, in gran prevalenza dagli strati cloritici, talcosi e serpentinosi, mentre quelli di Colomba si trovano diffusamente « dove i giacimenti presentano la caratterisca alternanza degli strati di dolomite o di magnetite ».

La diffusione relativa delle diverse forme nei 310 cristalli da me osser-osservati risulta dalla seguente tabella:

}111{	310 volte	}001{	11 volte
}101{	81 »	}131{ }114{	4 »
}102{	21 »	}100{ }338{	2 »
}113{	18 »	tutte le altre una sola volta.	

Nei 306 cristalli che erano in tale stato da permettere di determinare con certezza la combinazione presente, si osservarono 22 diverse combinazioni e cioè: (1)

1) p (205); 2) pe (59); 3) pc (7); 4) po (3); 5) $p\beta$ (3); 6) ps_1 (1); 7) pce (2); 8) $po\beta$ (4); 9) pes_1 (2); 10) ped (1); 11) pco (1); 12) peo (2); 13) $pe\beta$ (1); 14) pea (2); 15) $po\beta\zeta$ (1); 16) $peo\beta$ (5); 17) $peo\mu$ (1); 18) $pe\beta\lambda$ (1); 19) $pes_1 q_1$ (1); 20) $peo\nu$ (1); 21) $pceo\beta$ (1); 22) $peo\beta f$ (2).

Si ha perciò:

1	combinazione	di 1	forma
5	combinazioni	» 2	forme
8	»	» 3	»
6	»	» 4	»
2	»	» 5	»

Dalle tabelle riportate risulta anche che

soltanto	1	forma	si presenta	in 205	cristalli
»	2	forme	si presentano	» 73	»
»	3	»	»	» 15	»
»	4	»	»	» 10	»
»	5	»	»	» 3	»

Lo scheelite di Traversella da me studiata ha, perciò, una gran tendenza a formare combinazioni semplicissime. I cristalli, infatti, che possie-

(1) In parentesi è posto il numero dei cristalli nei quali fu osservata la combinazione.

dono più di tre forme non costituiscono che il 4,20 % dei cristalli nei quali si determinò la combinazione. Questo comportamento è notevole e diverso da quello di altri minerali per i quali esistono statistiche di questo genere. Dal classico lavoro del prof. Strüver (1) sulla pirite di Brosso e Traversella, risulta che in questi giacimenti il 45,4 % dei cristalli studiati presenta quattro forme semplici.

La scheelite di Traversella si comporta sotto questo aspetto diversamente anche da altri giacimenti di questo minerale. È probabile che ciò sia causato dalle condizioni di formazione dei cristalli di Traversella. È noto che generalmente nella scheelite domina }101{, mentre a Traversella ed in poche altre località (2) l'ottaedro più sviluppato è }111{. È possibile che le cause che hanno determinato il predominio di }111{ abbiano agito in modo da rendere difficile la formazione di altre forme (3).

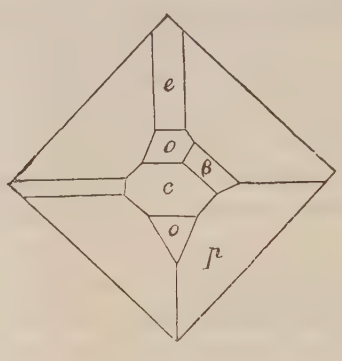


Fig. 1.

Accennerò brevemente alle caratteristiche delle diverse forme da me osservate. Per }111{ non ho che da riferirmi a quanto ha scritto Colomba.

}101{ ha quasi sempre facce piccole, precisamente come ha osservato Colomba. Devo aggingere che nel mio materiale sono una vera rarità i cristalli nei quali }101{ ha tutte le sue otto facce: in generale non ne presenta che un numero limitato (sovente anche soltanto una o due).

}113{ ha facce di variabile grandezza, sempre, però, più piccole di quelle di }111{. Solo di rado si hanno ad un'estremità dell'asse *c* le quattro facce di questa forma richieste dalla simmetria della classe cristallina, spesso se ne hanno solo due (113) e ($\bar{1}\bar{1}3$), sovente anche una soltanto (fig. 1).

(1) *Studi sulla mineralogia italiana. Pirite del Piemonte e dell'Elba.* Memorie R. Acc. delle Scienze di Torino, 1869. D'altronde le regolarità osservate dallo Strüver e dal Sella (Relazione sulla Memoria ora citata) nella pirite non hanno valore generale come ha fatto notare il prof. Strüver (Memorie R. Acc. dei Lincei, 1886 (4ª), III, 223).

(2) Non solo al Sempione, come ricorda Colomba, ma anche al Monte Mulat, (vedi Cathrein, *Ueber einige Mineralvorkommen bei Predazzo* ecc. Zeitsch. f. Kryst. 1883, *8*, 220).

(3) La statistica da me eseguita sulle forme dell'anglesite di Traversella, permette

}112{ era stata notata dal Bauer, ma Colomba l'ha esclusa, benchè avesse realmente notato delle forme che per la loro posizione si avvicinavano al simbolo }112{. Io ho trovato questa forma in un solo cristallo, con facce abbastanza grandi, che hanno permesso una misura discreta, cosicchè la presenza di questa forma a Traversella è da considerarsi come accertata.
(111) : (112) = 17°54′ mis. 17°57 ½′ calc. (con le mie costanti: ved. appresso).

}102{ è raramente unito solo ad }111{, più frequentemente anche a }101{, ed in questo caso le sue facce sono spesso più grandi di }101{. È notevole che sovente mentre }101{ ha pochissime facce, nello stesso cristallo }102{ le presenta tutte.

}001{ ha facce ora piane, ora scabre, ma quasi sempre pochissimo splendenti. Potrebbe darsi che in una parte dei cristalli nei quali fu osservata questa forma si abbia a che fare con facce naturali di sfaldatura.

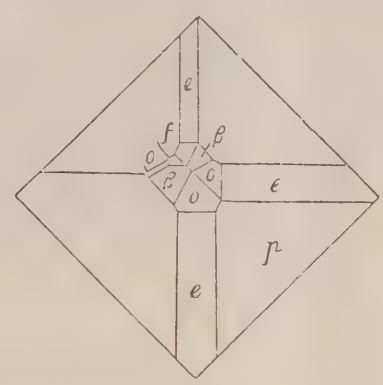


Fig. 2.

}131{ è molto raro, ed in tre dei quattro cristalli nei quali fu trovato aveva una sola faccia: nel quarto aveva due facce soltanto, abbastanza grandi, ma scabre e senza splendore.

}114{ è stato osservato da me in due cristalli incompleti ed in due che presentavano la comb. 22. Ambedue questi ultimi erano terminati ad una sola estremità ed avevano l'aspetto della fig. 2: }101{ aveva due grandi

---

di discutere il metodo adoperato da Hermann (nella anglesite: Zeitsch. f. Kryst. 1904, XXXIX, 463) e da Hubrecht (nella cerussite: ibidem, 1905, XL, 147) per stabilire la diffusione delle forme cristalline di un minerale, in base al numero delle combinazioni nelle quali le forme semplici stesse si presentano. Che questo metodo sia inesatto, risulta chiaramente dai numeri surriportati per la scheelite di Traversella. Non darò che un esempio. }113{ fu trovato in 8 delle 22 combinazioni osservate: secondo Hermann la sua frequenza sarebbe espressa da 36,4 %, mentre la frequenza vera di questa forma non è che all'incirca 6 %, perchè su 310 cristalli fu osservata soltanto in 18.

facce adiacenti, ed una terza molto più piccola: }102{ possedeva, invece, le sue quattro facce. Di }113{ sono presenti due facce, una sola di }114{. Secondo Colomba, nella scheelite di Traversella costantemente quando è presente }102{ a questa è associata }113{, mentre quando è presente }205{ ad essa è associata }114{. I fatti ricordati in questo lavoro stabiliscono che queste osservazioni non hanno valore generale.

}105{ era stata ricordata dal Bauer per Traversella, ma Colomba l'ha esclusa, come ha fatto per }112{. Io ho trovato questa forma con facce piccole, ma abbastanza splendenti, che hanno dato una discreta misura:

$$(101) : (105) = 40° \text{ ca mis. } 39°47\tfrac{1}{2}' \text{ calc.}$$

}120{, trovato già da Colomba, si presentò con una piccola faccia un po' arrotondata nel cristallo della fig. 3, così che io non ritenevo questa forma

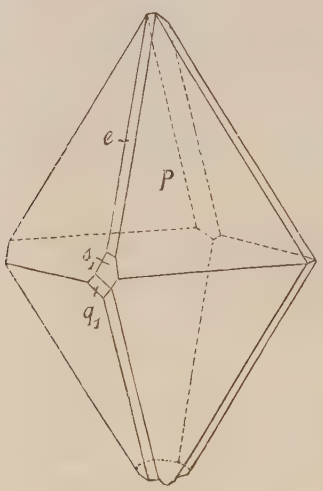


Fig. 3.

come sicura per Traversella, ma le ricerche di Colomba hanno tolto ogni dubbio sull'esistenza di questo prisma nella scheelite di Traversella.

Nuova per Traversella sarebbe }416{, scoperta da Bauer in alcuni cristalli di Riesengrund. Fu osservata in un solo cristallo incompleto, con una faccia abbastanza grande, ma scabra e pochissimo splendente. Misure approssimative dettero il seguente risultato:

$$(111) : (416) = 32° \text{ ca mis. } 31°26\tfrac{1}{2}' \text{ calc.}$$
$$(1\bar{1}1) : (416) = 51 \text{ » » } 51\ 6 \text{ » »}$$

Non considero questa forma come certa per Traversella.

E veniamo alle forme nuove. }227{ fu osservata in un cristallo (fig. 4), con una faccia abbastanza grande, splendente, che dette buone misure.

$$(\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{2}\bar{2}7) = 33°36' \text{ mis. } 33°29' \text{ calc.}$$
$$(111) : (\bar{2}\bar{2}7) = 96\ 31 \text{ » } 96\ 49 \text{ »}$$

}338{ fu trovato in due cristalli: uno era rotto e in esso }338{ presentava una faccia grandissima e splendente, nell'altro (comb. 17). {101}, }102{

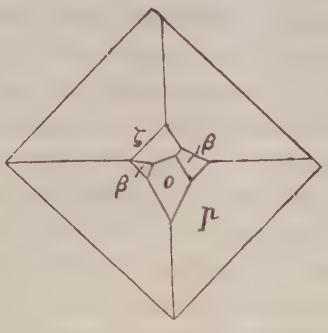


Fig 4.

e }338{ avevano tutte solo una faccia (all'estremità esistente del cristallo).

$$(111) : (338) = \begin{matrix} 26°23' \text{ nel primo cristallo} \\ 26\ 30 \text{ ca » secondo »} \end{matrix} \Big\} \text{ mis. } 26°9' \text{ calc.}$$

}507{ fu osservata in un cristallo quasi incoloro, incompleto, nel quale si riconobbero, inoltre le forme }111{, }101{, }113{. Il nuovo ottaedro aveva una faccia piccola, ma piana e splendente:

$$(101) : (507) = 9°2' \text{ mis. } 9°17\ \tfrac{1}{2}' \text{ calc.}$$

}407{, ugualmente nuova per la scheelite, è da considerarsi come incerta: si trovò con una piccola faccia splendente, nel primo cristallo che dette }338{:

$$(101) : (407) = 15°58' \text{ mis. } 15°40\ \tfrac{1}{2}' \text{ calc.}$$

Le nuove forme, e così pure alcune delle già note per questo giacimento (per es. {114}, hanno un carattere singolare per il fatto che esse si presentano con una sola faccia, che sostituisce, in certo modo, una faccia di una delle forme più comuni ({102} o }113{), dalla quale non sono per posizione, molto lontane, senza, però, che possano considerarsi come facce vicinali. Ho creduto, perciò, interessante di stabilire, col metodo di V. Goldschmidt (1), se queste forme nuove hanno un posto normale nella serie delle

(1) *Ueber Entwickelung der Krystallformen.* 1. Theil, Zeitsch. f. Kryst. 1897, XXVIII, 1; 2. Theil, ibid., pag. 414. Devo ringraziare vivamente il prof. Goldschmidt per l'aiuto datomi in questa discussione.

forme note della scheelite appartenenti alle zone [$\bar{1}10$] e [010]. La discussione, che non riporto qui per brevità, dimostra che le nuove forme trovano facilmente il loro posto in queste due zone.

Di angoli veramente precisi io non ne ho potuto misurare che quattro, in cristalli debolmente giallicci, che, come potei stabilire, non contengono che una quantità piccolissima di molibdeno. Essi sono i seguenti:
$(111):(1\bar{1}1) = 79°50\frac{1}{2} - 79°49'$; $(101):(111) = 39°53'$; $(111):(11\bar{1}) = 49°32'$
Questi angoli sono alquanto diversi da quelli che si calcolano dalle costanti stabilite dal Traube [1] per la scheelite senza molibdeno. Li trovai però confermati da misure eseguite su cristalli artificiali, preparati molti anni fa dal prof. Cossa, e che si possono considerare come praticamente privi di molibdeno. Stabilii perciò le costanti $a : c = 1 : 1{,}5268$, che io ritengo migliori di quelle di Traube per il $CaWO_4$ puro [2]. Colomba ha trovato per c valori più elevati, e ciò è d'accordo col più elevato tenore in MoO_3 dei suoi cristalli. Che, infatti, MoO_3 innalzi il valore di c è ormai indiscutibilmente dimostrato dalle ricerche di Hjortdahl e mie sui molibdati e wolframati di Ca, Sr, Ba [3]. È, però, anche verissimo quanto dice il Colomba, che, cioè, nei cristalli naturali di scheelite si hanno variazioni angolari indipendenti dalla composizione: io stesso ho notato il fatto già da tempo per altri minerali [4].

Gli importanti studî di Novarese [5] su Brosso e Traversella hanno condotto al risultato che questi giacimenti metalliferi devono la loro origine alle soluzioni ed alle emanazioni metallifere che si svolsero in relazione con la massa dioritica ben nota. Bonacossa è di avviso che i giacimenti di Brosso sieno stati originati da un'attività termale. L'azione delle emanazioni e delle soluzioni sulle rocce con carbonati (dolomite e calcare) della regione può benissimo, io credo, spiegare l'origine della scheelite di Traversella.

Ho pensato di eseguire qualche esperienza per tentar di riprodurre la scheelite per via umida, poichè finora si è, per lo più, seguita per questo minerale la via secca (Manross, Geuther e Forsberg, Cossa, Michel ecc.). Haushofer ottenne cristalli di $CaWO_4$ prismatici, spesso cubiformi e gemi-

(1) *Ueber den Molybdängehalt des Scheelits u. s. w.* Neues Jahrb. f. Min. Geol. u. s. w. Beil., Bd. VII, 232.

(2) Queste costanti furono da me pubblicate già lo scorso anno: *Beiträge zur Krystallographischen Kenntniss einiger anorganischer Verbindungen.* Zeitsch. f. Kryst. 1905, XLI, 61-62.

(3) Cfr. F. Zambonini, *Ueber die Drusenmineralien des Syenits der Gegend von Biella.* Zeitsch. f. Kryst. XL, specialmente pagg. 233 e 237.

(4) *Die Erzlagerstätten von Brosso und Traversella in Piemont.* Zeitsch. f. praktische Geol., 1902, pag. 179.

(5) *Monografia sulle miniere di Brosso* di V. Sclopis e A. Bonacossa. Torino, 1900.

nati, mescolando una soluzione di sali di calcio con una di wolframati alcalini: la produzione di questi cristalli non è, però, facile. De Schulten (1) ha ottenuto cristalli ottaedrici aggiungendo lentissimamente ad una soluzione diluita di $Ca\,Cl_2$ leggermente acida per HCl a bagno maria, una di $Na_2\,WO_4\,,2\,H_2\,O$.

Mescolando a freddo soluzioni molto diluite di $Na_2\,WO_4\,,2\,H_2\,O$ e $Ca\,Cl_2$ non si ottengono che precipitati apparentemente amorfi, nei quali non si vedono che raramente dei cristallini piccolissimi, mal formati. Lasciando il precipitato per tre mesi in contatto del liquido dal quale si è deposto, si ottengono graziosi prismi pseudo-cubici di circa $^1/_{160}$ mm. raramente $^1/_{80}$ mm. Questi prismi sono spesso disposti in certo numero uno dietro l'altro, con gli assi *c* sulla stessa linea.

Migliori risultati ottenni coi metodi di Drevermann e di Macé. Col metodo di Drevermann feci una serie di esperienze, ponendo le solite soluzioni saline in due cilindri di vetro che furono collocati in un vaso più grande che si riempì d'acqua. $Ca\,WO_4$ si formò sopra tutto nel cilindro contenente il tungstato sodico. I cristalli ottenuti erano prismetti allungati secondo *c*, terminati da un ottaedro inverso rispetto al prisma, spessissimo geminati a ginocchio e a croce. Ponendo nei due cilindri i sali solidi invece delle soluzioni, col che si veniva a rendere più lenta la diffusione, si ottennero piccoli prismi per lo più allungati secondo *c*, ma assai raramente geminati e di più soltanto a croce.

Col metodo di Macé si ottenne dopo due mesi, nel filo che univa le due soluzioni saline una massa cristallina, composta di $Ca\,WO_4$ e $Na_2\,WO_4\,,2\,H_2\,O$. I cristalli di $Ca\,WO_4$ sono quasi sempre pseudocubici, raramente allungati, mai geminati. Presentano di solito un prisma quadrato e la base, di rado l'altro prisma, molto più piccolo. Dimensioni variabilissime (fino 0,1 mm. benchè molto di rado).

Da queste esperienze risulta che l'abito dei cristalli di wolframato di calcio è assai fortemente influenzato dalle condizioni di formazione: le esperienze eseguite non possono, inoltre, corrispondere alle condizioni nelle quali si formarono in natura i cristalli di scheelite perchè questi non hanno, finora, mai presentato abito prismatico.

(1) Bull. soc. franç. de minéralogie, 1903, XXVI, 112.

Fisica. — *Variazioni magnetiche prodotte nel ferro colla torsione* (1). Nota di F. Piola ed L. Tieri, presentata dal Corrispondente Sella.

Lo studio delle modificazioni magnetiche prodotte colla torsione nel ferro incomincia col Matteucci nel 1847 e viene proseguito più tardi col Wertheim, con E. Becquerel, col Wiedemann, con lord Kelvin e poi ancora col Wiedemann. Gli sperimentatori che seguirono in questo campo o si occuparono di prefereza del nickel, come fra altri il Nagaoka (2), il Banti (3), il Cantone (4), o fissarono la loro attenzione sul fenomeno inverso, ossia sulle modificazioni nella torsione prodotte dalla magnetizzazione.

L'Ewing (5), nel 1900, riassumendo lo stato delle conoscenze sull'argomento, osservava che l'effetto della torsione e detorsione in un filo di ferro, soggetto ad un campo magnetico longitudinale, è di *diminuire* la sua magnetizzazione. Tale effetto, egli dice, può essere distinto in due: l'uno iniziale, *irreversibile*, dipendente dalla storia del filo, l'altro di regime, *ciclico*. Quest'ultimo effetto egli lo considera come indipendente dalla storia del filo e quale sia per l'effetto *irreversibile* la dipendenza dalla storia egli non dice, e se pur il Cantone (6) nel 1904 accennò a stabilire — quasi incidentalmente — qualche cosa in proposito, nessuno, per quanto a noi risulta, studiò l'argomento, sistematicamente, nei vari particolari.

La ricerca che abbiamo intrapresa è rivolta a portare un contributo alla conoscenza delle relazioni esistenti fra le variazioni magnetiche prodotte in un filo di ferro dalla torsione e la storia del filo stesso.

Nella presente Nota ci limitiamo a comunicare i risultati ottenuti per stati magnetici ai quali si giunga mercè processi magnetici simmetrici: ci riserviamo di completare le esperienze relative a stati magnetici qualsiasi, ma fin d'ora ci pare di poter asserire che esiste un grande accordo fra i risultati da noi ottenuti per la trazione e quelli ai quali è giunto l'Ascoli (7) per l'urto.

Il metodo seguito nella ricerca è il seguente:

(1) Lavoro essguito nell'Istituto Fisico della R. Università di Roma.
(2) Phil. Mag., 27, pag. 117.
(3) Acc. Lincei, Memorie, vol. 7, 1°-3, 1891.
(4) Nuovo Cimento, s. 4, t. 5 pagg. 110 e 267.
(5) *Magnetic Induction in Iron*, 1900, pag. 231.
(6) Rend. Ist. Lomb. 1904, pag. 435.
(7) Nuovo Cimento, s. 5, t. 3, pag. 5.

Un filo di ferro viene ciclizzato magneticamente fra due valori del campo magnetico, uguali e di segno contrario. Raggiunta la ciclizzazione, in un determinato punto del ciclo viene arrestata la variazione del campo magnetico, ed il filo viene torto e detorto, nei due sensi, di uguali angoli. Ripetendo i cicli elastici, sempre nello stesso modo e fra gli stessi estremi, si trova che le successive variazioni del momento magnetico vanno diminuendo fino a che si arriva ad un valore limite di questo: la variazione complessiva sarà l'effetto *irreversibile* dell' Ewing.

Raggiunto il limite si registrano, pei diffenti angoli, i valori dei momenti magnetici: tali valori daranno l'effetto *ciclico*.

Ciò fatto si fa variare il campo magnetico, proseguendo il ciclo magnetico precedentemente arrestato, e si ripete tale ciclo fino a che l'effetto della torsione sia completamente scomparso, il che si ottiene facilmente quando il campo magnetico è ampio (1).

Arrestatici in un punto, differente dal precedente, si ripetono in questo le operazioni elastiche e si notano i due effetti, e così di seguito. In tal modo si è certi di sottoporre il filo alle torsioni e detorsioni sempre in condizioni ben definite.

Le esperienze furono fatte sopra differenti fili di ferro dolce ricotto, tutti tolti dalla stessa matassa, e del diametro di mm. 0,5.

Ciascun filo ha la lunghezza di cm. 39,8, ossia di circa 800 diametri e quindi con un *fattore smagnetizzante* trascurabile. È mantenuto verticale, nell'interno di un rocchetto del diametro esterno di cm. 0,7, lungo cm. 47, formato da 4 strati di filo di rame del diametro di cm. 0,02 a nudo ed avente complessivamente 141,1 spire per cm. La corrente circolante del rocchetto è data da 3 accumulatori ed è misurata mediante un galvanometro opportunamente tarato.

Il filo di ferro è saldato a 2 pezzi di ottone, l'uno fissato superiormente e l'altro portante un peso di kg. 2,720, ossia kg. 1385 per cm^2, ed un indice scorrevole sopra un cerchio graduato.

Le torsioni e detorsioni vengono compiute, in generale, fra $\pm 180°$ ossia fra $\pm 4° 30'$ per cm. di lunghezza del filo.

Quando non passa corrente il filo si trova soggetto alla componente verticale del campo magnetico terrestre: di questa si tiene conto pel computo dei vari campi ai quali si assoggetta il filo.

I momenti magnetici sono misurati in unità arbitrarie con un magnetometro astatico a riflessione, l'ago inferiore del quale si trova alla stessa

(1) Per es. con $H = \pm 7{,}3$ basta un solo ciclo magnetico per distruggere l'effetto delle torsioni per quanto numerose. Con campi più ristretti occorrono parecchi cicli fino a che con $H = \pm 1{,}7$ non sempre si riesce nell'intento nemmeno con magnetizzazioni alternate decrescenti.

altezza dell'estremo superiore del filo in esame e col suo centro alla distanza di cm. 10 da quello.

Un magnete permanente orizzontale, spostatile orizzontalmente, permette di variare, entro limiti molto estesi, la sensibilità dello strumento. Un filo di ferro, verticale, pure spostabile, compensa l'azione del filo in esame

L'azione del rocchetto sul magnetometro si constata essere trascurabile, anche nelle condizioni più sfavorevoli e perciò non si compensa; in ogni modo essa non viene ad influire sulla misura degli effetti dovuti alla torsione, poichè durante la produzione di tali effetti la corrente nel rocchetto è costante.

I cicli magnetici, fatti percorrere ai fili, furono parecchi ed i risultati ottenuti sempre perfettamente concordanti. Per brevità qui ci limitiamo a riportare i dati relativi solo a 2 di tali cicli.

Risultati sperimentali.

Effetto irreversibile. — Le tavole I e II, e le figg. 1 e 2 che ad esse si riferiscono, sono relative a 2 differenti cicli magnetici compiuti rispettivamente fra i campi $\pm$ 7,30 e $\pm$ 2,5 e dànno gli effetti irreversibili della torsione e detorsione fra $\pm$ 180°. Nella 1ª colonna di ciascuna tavola si trovano le lettere che indicano i punti delle figure ai quali i dati si riferiscono.

Nella 2ª è indicato il campo magnetico corrispondente ai punti stessi ed al quale si intende, come si è detto, di essere arrivati, avendo percorso il ciclo sempre nello stesso senso e dopo aver fatto scomparire gli effetti delle operazioni precedenti.

Nella 3ª è indicata la lettura al magnetometro prima di iniziare le torsioni e nelle seguenti le letture fatte dopo quel numero di cicli elastici che è indicato in testa alla colonna stessa.

Nella penultima è la lettura finale I_n del magnetometro e nell'ultima la differenza limite $\Delta I = I - I_n$ la quale misurerà l'effetto finale *irreversibile.*

Si osserva che, raggiunto il limite del momento magnetico, si hanno sempre, con successivi cicli elastici, delle lievi oscillazioni nelle letture magnetometriche: tale fatto permette di giudicare quando l'effetto sia compiuto.

Nelle figure i punti limiti raggiunti colla ciclizzazione elastica sono indicati colle stesse lettere dei punti iniziali del ciclo magnetico, ma minuscole.

Dall'esame delle tavole e delle figure risulta evidente quanto segue:

1.° L'effetto *irreversibile* della torsione non è sempre di diminuire la magnetizzazione, come generalmente è ammesso, ma può essere anche di au-

mentarla o di invertirla. Esso è collegato alla storia del filo in modo molto semplice, quando lo stato magnetico si sia ottenuto con un processo magnetico simmetrico.

Tav. I.

Ciclo 1°. — $H = \pm 7{,}3$.

Punto	Campo C.G.S.	INDICAZIONI DEL MAGNETOMETRO													ΔI
		I iniziale	9	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	I_n finale	
A	0,37	25,2	17,8	17,7	17,6	17,5	17,5	17,3	17,4	..	..	..	..	17,5	— 7,7
B	— 0,17	24,1	..	..	..	..	..	..	..	..	..	4,4	..	4,4	— 19,7
C	— 0,99	23,1	— 9,0	— 9,6	— 9,6	— 9,8	— 9,9	— 9,8	..	..	..	..	..	— 9,8	— 29,9
D	— 1,13	18,2	— 10,5	— 10,8	— 10,9	— 11,0	..	..	..	..	..	..	..	— 11,0	— 29,2
E	— 1,53	6,0	— 12,8	— 13,0	— 13,2	— 13,1	..	..	..	..	..	..	..	— 13,1	— 19,1
F	— 3,29	— 14,7	— 17,6	— 17,5	— 17,4	— 17,6	..	..	..	..	..	..	..	— 17,5	— 2,8
G	— 44,8	— 17,3	— 18,9	— 18,9	— 19,0	..	..	..	..	..	..	..	..	— 19,0	— 1,7
H	— 7,23	— 20,1	— 21,0	— 20,8	— 20,7	..	..	..	..	..	..	..	..	— 20,8	— 0,7
	— 4,48	— 19,8	— 19,6	— 19,8	..	..	..	..	..	..	..	..	..	— 19,7	0.1
K	— 3,29	— 19,2	— 18,4	— 18,4	..	..	..	..	..	..	..	..	..	— 18,4	0.8
L	— 1,53	— 17,9	— 15,1	— 15,0	— 15,0	..	..	..	..	..	..	..	..	— 15,0	2,9
	— 1,13	— 17,2	— 13,9	— 13,9	..	..	..	..	..	..	..	..	..	— 13,9	3,3
	— 0,99	— 17,1	— 13,3	— 13,2	— 13,3	..	..	..	..	..	..	..	..	— 13,3	3,8
	— 0,17	— 15,6	— 8,5	— 8,4	— 8,4	..	..	..	..	..	..	..	..	— 8,4	7,2
M	0,37	— 14,2	0,6	1,6	2,1	2,6	2,9	3,1	3,3	3,5	3,8	3,9	4,0	4,0	18,2
	0,91	— 12,0	15,3	15,9	16,2	16,4	16,5	16,7	16,8	16,8	..	..	..	16,8	28.8
N	1,13	— 11,2	18,4	18,7	18,8	19,0	19,1	19,1	..	..	..	..	..	19,1	30,3
P	1,71	1,2	22,8	22,9	23,0	23,0	23,2	..	..	..	..	..	..	23,2	22
	1,81	4,2	23,3	23,3	23,4	..	..	..	..	..	..	..	..	23,4	19,2
Q	2,27	16,6	25,2	25,2	25,3	25,2	..	..	..	..	..	..	..	25,2	8,6
R	4,03	26,3	28,3	28,7	28,4	..	..	..	..	..	..	..	..	28,4	2,1
S	7,37	30.3	31.0	31,0	..	..	..	..	..	..	..	..	..	31,0	0,7
T	4,03	29,0	28,6	28,5	28,6	..	..	..	..	..	..	..	..	28,5	— 0,5
	1,87	27,5	24,9	24,9	..	..	..	..	..	..	..	..	..	24,9	— 2,6
V	1,13	26,5	22,5	22,5	..	..	..	..	..	..	..	..	..	22,5	— 4,0
	0,91	25,9	21,6	21,5	21,5	..	..	..	..	..	..	..	..	21,5	— 4,4

Tav. II.

Ciclo 2°. — $H = \pm 2{,}5$.

Punto	Campo C.G.S.	INDICAZIONI DEL MAGNETOMETRO												ΔI
		I iniziale	1	2	3	4	5	10	15	20	50	55	I_n finale	
A	0,37	18,7	14,8	14,6	14,8	14,7	14,7	..	..	..	..	..	14,7	— 4,0
B	— 0,46	14,8	3,5	— 0,5	— 2,3	— 3,6	— 4,2	— 5,9	— 6,4	— 6,8	— 9,0	— 9,0	— 9,0	— 23,8
C	— 1,33	0,0	— 12,2	— 12,9	— 13,2	— 13,2	— 13,5	— 13,7	— 13,8	..	..	..	— 13,8	— 13,8
E	— 2,31	— 12,0	— 16,4	— 16,9	— 16,8	— 16,9	— 16,9	..	..	..	..	..	— 16,9	— 4,9
F	— 1,33	— 11,9	— 13,7	— 14,0	— 13,8	— 14,0	— 14,1	..	..	..	..	..	— 14,0	— 2,1
H	0,37	— 8,5	— 2,2	— 0,9	0,0	0,5	0,9	2,4	3,5	..	..	..	5,2	13,7
K	1,20	— 1,0	15,6	18,0	18,9	19,3	19,5	20,0	20,2	20,3	..	..	20,5	21,5
L	1,66	11,1	18,9	22,0	22,2	22,3	22,4	22,6	..	..	..	..	22,8	11,7
M	2,07	17,8	23,7	24,0	24,2	24,3	24,4	24,6	24,6	..	..	..	24,6	6,8
N	2,61	21,1	25,4	25,8	25,8	25,9	25,8	..	..	..	..	..	25,8	4,7
P	1,66	20,9	22,7	23,0	23,2	23,2	23,2	..	..	..	..	..	23,2	2,3

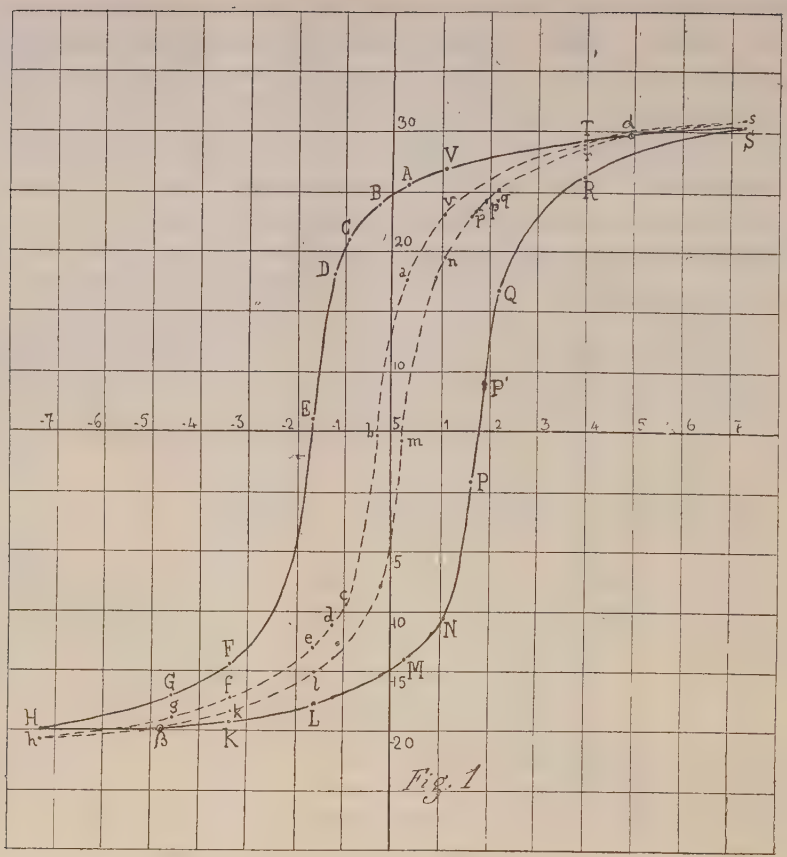

30
20
10
5
-7
-6
-5
-4
-3
-2
-1
1
2
3
4
5
6
7
A
B
C
D
E
F
G
H
K
L
M
N
P
P'
Q
R
S
T
V
a
b
c
d
e
f
g
h
k
l
m
n
p
q
s
t
v
α
β

Fig. 1

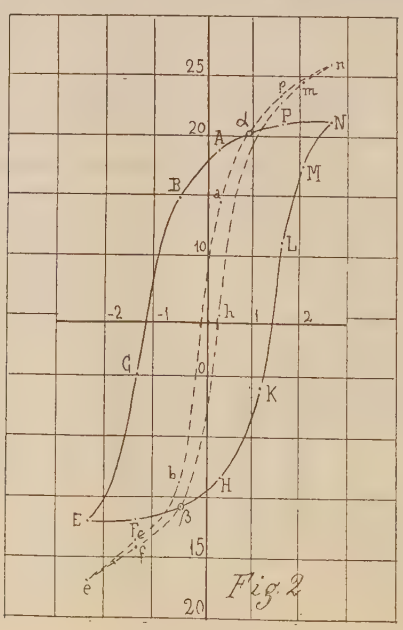

25
20
15
10
-2
-1
1
2
A
B
C
D
E
F
H
K
L
M
N
P
a
b
c
d
e
f
h
m
n
p
α
β

Fig. 2

Infatti si ha:

Diminuzione pei punti degli archi . .	$\alpha\beta$, βM	pel 1° ciclo ed analogamente pel 2°.
Inversione » » . .	BE , MP	
Aumento » » . . .	EHβ , P'Sα	

2.° Esistono in ogni ciclo magnetico due punti α e β, che chiameremo *neutri*, l'uno nel campo discendente e l'altro nell'ascendente, nei quali una determinata torsione non produce alcun effetto, come i punti analoghi trovati dall'Ascoli per l'urto.

La posizione di tali punti è tanto più prossima ai vertici del ciclo quanto più ampio è il ciclo stesso. La loro distanza dai vertici dipende anche, ma non molto, il che possiamo dire per altre esperienze che ora qui non si riportano, dall'ampiezza della torsione, aumentando coll'ampiezza stessa.

I punti *neutri*, pel processo magnetico pel quale sono definiti, godono per la torsione, della stessa proprietà dei *punti del Villari* per la trazione.

3.° L'aumento che subisce la magnetizzazione nei vertici del ciclo è tanto più grande quanto più ristretto è il ciclo magnetico, quasi che la torsione tendesse a produrre nei vertici stessi una magnetizzazione indipendente dal campo.

4.° L'effetto limite della torsione e detorsione è di modificare il ciclo di isteresi magnetica diminuendone l'area ed aumentandone l'altezza, in modo analogo a quello che fanno tutte le azioni meccaniche o d'altra specie durante la magnetizzazione, e ciò indipendentemente dalla dissipazione di energia che esse provocano. Il ciclo modificato lo chiameremo *ciclo limite*.

5.° A raggiungere il valore limite del momento magnetico occorrono cicli elastici in numero differente secondo i differenti punti del ciclo magnetico, ed in generale numero tanto maggiore quanto più grande è la variazione totale ΔI da ottenere.

La legge secondo la quale le variazioni magnetiche si seguono col seguirsi dei cicli elastici, sarà oggetto di altra Nota.

Effetto ciclico. — La tavola III raccoglie i dati relativi all'effetto *ciclico* in varî punti del 1° e 2° ciclo magnetico, mantenendo sempre le torsioni e detorsioni fra gli stessi estremi. Pel 2° ciclo diamo le indicazioni magnetiche corrispondenti alle torsioni nulle e di $\pm$ 180°; pel 1° diamo anche quelle relative ad angoli intermedî.

Le lettere della 1ª colonna si riferiscono ai punti limiti definiti colle lettere stesse nelle figg. 1 e 2.

Le figg. 3, 4 e 5 rappresentano i diagrammi corrispondenti rispettivamente agli effetti ciclici nei punti *l*, *m*, *r* appartenenti al 1° ciclo (vedi tav. III).

Dall'esame della tav. III e delle figg. 1, 2, 3, 4 e 5 risulta manifesto che l'effetto ciclico:

Tav. III.

Punto	1° Ciclo																				2° Ciclo				
	LETTURE MAGNETOMETRICHE PER TORSIONI DI																								
	0°	40°	80°	120°	160°	180°	160	120	80	40	0	— 40	— 80	— 12	— 160	— 180	— 160	— 120	— 80	— 40	0	0	180	0	— 180	0
a	16,3	16,6	16,5	16,2	15,7	15,6	15,5	15,5	15,8	16,3	16,7	16,6	16,1	15,8	15,3	15,0	15,1	15,3	15,5	15,7	16,2	14,7	13,2	14,1	12,9	14,6
b	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	— 9,0	— 8,0	— 9,1	— 6,7	— 8,9
c	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	— 13,8	— 13,8	— 14,7	— 11,4	— 13,8
d	— 8,7	— 9,4	— 9,2	— 8,6	— 7,7	— 7,2	— 7,5	— 8,0	— 8,5	— 9,2	— 9,3	— 8,7	— 7,9	— 7,1	— 6,5	— 6,3	— 6,3	— 6,5	— 7,0	— 7,9	— 8,7	..	..	..	..	..
e	— 10,6	— 11,3	— 11,2	— 10,6	— 9,8	— 9,3	— 9,5	— 10,0	— 10,6	— 11,5	— 11,3	— 10,7	— 9,8	— 9,1	— 8,4	— 8,2	— 8,2	— 8,4	— 9,0	— 9,9	— 10,7	— 16,9	— 16,2	— 17,3	— 14,3	— 16,9
f	— 14,7	— 15,3	— 15,3	— 14,6	— 13,8	— 13,2	— 13,5	— 14,0	— 14,8	— 15,3	— 15,2	— 14,7	— 13,8	— 12,9	— 12,4	— 12,1	— 12,0	— 12,4	— 12,9	— 13,8	— 14,6	— 14,0	— 13,4	— 15,0	— 11,6	— 14,1
h	— 17,7	— 18,0	— 18,0	— 17,7	— 16,9	— 16,6	— 16,7	— 17,3	— 17,6	— 18,1	— 18,0	— 17,5	— 16,9	— 16,1	— 15,6	— 15,4	— 15,5	— 15,7	— 16,3	— 16,9	— 17,7	..	..	..	..	..
k	— 0,7	— 1,2	— 1,1	— 0,5	0,3	0,8	0,6	0,1	— 0,6	— 1,2	— 1,2	— 0,6	0,3	1,1	1,7	2,0	1,9	1,7	1,1	0,2	— 0,7	20,5	19,5	21,4	17,5	20,5
l	2,0	1,5	1,7	2,3	3,1	3,7	3,4	2,9	2,2	1,6	1,5	2,1	3,0	3,8	4,4	4,7	4,6	4,4	4,0	3,0	2,0	22,8	21,9	23,2	20,2	22,8
m	17,8	17,9	17,9	18,0	18,2	18,3	18,3	18,2	17,9	17,9	18,0	18,0	18,0	18,0	18,1	18,1	18,1	18,1	17,9	17,9	17,9	24,6	23,6	22,5	22,2	24,5
n	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	25,8	25,0	26,3	25,5	25,8
p	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	23,2	22,3	24,5	20,7	23,2
p'	18,5	18,9	18,8	18,6	16,0	17,7	17,7	17,9	18,3	18,8	19,1	18,7	18,2	17,5	16,9	16,6	16,7	16,9	17,2	17,8	18,5	..	..	..	..	..
r	0,8	0,9	0,7	0,4	0,0	— 0,3	— 0,2	0,0	0,3	0,8	1,1	0,9	0,4	— 0,2	— 1,0	— 1,4	— 1,3	— 1,0	— 0,3	0,4	0,8	..	..	..	..	..
s	14,1	14,3	14,4	14,2	14,0	13,7	13,7	13,9	14,1	14,3	14,4	14,2	14,0	13,6	12,9	12,6	12,7	13,1	13,4	13,7	14,1	..	..	..	..	..
t	11,8	12,1	12,0	11,9	11,4	10,9	11,1	11,3	11,6	12,1	12,2	12,0	11,6	11,0	10,3	9,9	10,0	10,3	10,7	11,3	11,8	..	..	..	..	..

N. B. — I numeri della 1ª colonna di questa tavola non coincidono con quelli della penultima colonna della tav. I, perchè le due tavole si riferiscono a due serie differenti di misure.

6.° Dipende dalla magnetizzazione limite, raggiunta coll'effetto *irreversibile*, ed è tanto maggiore quanto maggiore è questa e, sensibilmente, si annulla con questa.

7.° Consiste sempre in una diminuzione, in valore assoluto, della magnetizzazione limite.

8.° I cicli elastici fra $\pm$ 180° non riescono simmetrici rispetto all'asse delle magnetizzazioni, ma hanno il ramo corrispondente alla torsione positiva (dalla quale si comincia sempre a torcere) più corto dell'altro. Essi sono sempre percorsi nel solito modo, ossia col ramo di ritorno più lontano dall'asse delle torsioni di quello che non sia il ramo di andata.

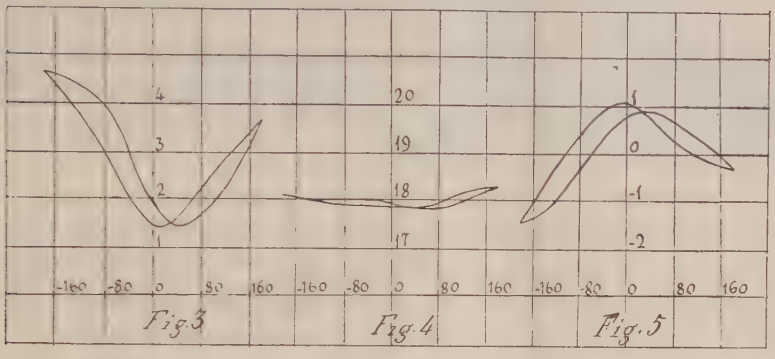


Fig. 3 Fig. 4 Fig. 5

Da misure che verranno riferite in altra Nota risulta pure che:

9.° Variando l'ampiezza delle torsioni, partendo sempre da punti del ciclo magnetico, raggiunto il punto limite, si hanno effetti ciclici differenti secondo i differenti casi.

10.° Per torsioni sufficientemente ampie il ciclo elastico di un filo di ferro invece di essere percorso nel solito senso, è percorso in senso contrario presentando la *isteresi negativa*, come, in certe condizioni, il nickel.

11.° Esiste un'ampiezza di torsione per la quale l'area del ciclo elastico sensibilmente sparisce, come era stato già argomentato dal Cantone (1) pel nickel.

Volendo renderci ragione della disimmetria presentata dai cicli elastici, pensando che essa provenisse da una disimmetria del filo, abbiamo spostato lo zero delle torsioni. Difatti, con uno spostamento di + 42° pel ciclo del punto *f* abbiamo ottenuto l'intento. Ma la simmetria, raggiunta per una certa ampiezza di torsione, non era mantenuta per ampiezze differenti e, per ampiezze molto grandi, quando l'isteresi riusciva negativa, le lunghezze dei rami venivano invertite, presentando la curva aspetto analogo a quella data dal Nagaoka pel nickel. La causa del fenomeno doveva quindi trovarsi in altro.

(1) Nuovo Cimento, S. 4, t. 5, pag. 290.

È da notare, come s'è detto, che le torsioni venivano sempre iniziate nel senso positivo, cioè nel senso nel quale, con ampiezza di $\pm$ 180°, il ramo del ciclo riusciva più corto. Tenendo conto della isteresi elastica, detta F la forza necessaria a produrre la torsione di $+\varphi°$, per produrre la torsione di $-\varphi°$ occorreva, evidentemente, una forza — F′ tale da essere, in valore assoluto, $F' \gtrless F$ secodo il segno della isteresi. Ossia si impiegava forza maggiore a produrre ramo più lungo e quindi maggiore variazione magnetica.

La causa della disimmetria è da ricercarsi quindi nel fatto, già assodato dal Cantone, che l'*effetto magnetico dipende non dalle deformazioni ma dalle forze che le producono.*

Chimica. — *Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici. Acido adipico* (1). Nota del dott. B. Lino Vanzetti, presentata dal Socio G. Koerner.

La decomposizione elettrolitica degli acidi organici bicarbossilici della serie alifatica e dei loro sali in soluzione, può dar luogo ad un certo numero di reazioni più o meno complesse, che in parte però si possono prevedere, quando si tenga conto dei risultati che l'esperienza ha fornito nello studio dei fenomeni analoghi che si hanno nella decomposizione di acidi organici appartenenti ad altre serie. È certo però che si tratta di reazioni di ordine piuttosto complesso, sia perchè gli elementi che vi concorrono, per il fatto stesso della elettrolisi, si scindono alla lor volta in gruppi di varia natura e di varia capacità di reazione, sia perchè differenze, apparentemente trascurabili, nel modo di condurre l'esperimento, possono trarre a risultati diversi nei vari casi.

Lo studio della dinamica chimica di questi processi urta subito contro la difficoltà di stabilire le concentrazioni dei vari elementi che vi concorrono, al momento della reazione nei vari punti della massa reagente e viene ancora complicata dalla formazione di sistemi eterogenei tra le varie fasi, già esistenti in seno alla miscela reagente, o formatesi durante il processo elettrochimico.

Inoltre, i derivati di questa serie organica tranne i primi tre termini, sono di preparazione piuttosto lunga e laboriosa, il che impedisce di sperimentare su quantità rilevanti, in modo da poter seguire successivamente, ed in varie condizioni, le singole fasi della reazione, scindendone a tempo i prodotti intermedi.

(1) R^a. Scuola Sup. di Agricoltura. Labor. di Chim. organica. Milano.

In una comunicazione precedente (1) ho già esposto come lo studio della decomposizione elettrolitica del quarto termine della serie bicarbossilica, l'*acido glutarico*, mi abbia condotto alla separazione di un idrocarburo non saturo, già sfuggito alle ricerche di Reboul Bourgoin (2), i quali pure avevano sperimentato in condizioni perfettamente analoghe a quelle da me allora descritte. Questo idrocarburo era il propilene ordinario proveniente dalla decomposizione dell'anione complesso glutarico: $-\overline{OOC}.CH_2.CH_2.CH_2.\overline{COO}-$, che giunto all'elettrodo positivo si scarica e si trova così pronto a reagire per virtù di quelle due valenze libere che gliene risultano e che provocano in esso la ricerca di un assetto molecolare più stabile. La prima reazione che ne segue è dunque una parziale demolizione del complesso, con la separazione dei due gruppi COO, che vanno a formare due molecole di anidride carbonica libera, mentre resta l'aggruppamento bivalente $-CH_2.CH_2.CH_2-$ instabilissimo e capace di iniziare per suo conto ed immediatamente una nuova reazione. Purchè esso almeno in parte arrivi a sottrarsi alla ossidazione, che è l'azione caratteristica dello spazio anodico, si troverà subito nella possibilità di saturare reciprocamente le sue valenze, o chiudendosi ad anello trimetilenico, o formando una doppia legatura e convertendosi in derivato olefinico.

$$-CH_2.CH_2.CH_2- \longrightarrow CH_2:CH.CH_3;$$

ne risulterebbe così il passaggio di un atomo di idrogeno, da uno ad un altro degli atomi di carbonio vicini. Che ciò avvenga di preferenza ad una chiusura dell'anello trimetilenico è verosimile, data la considerevole tensione in cui verrebbero a trovarsi le valenze degli atomi di carbonio unendosi tra di loro ad anello. Ed invero tutti i tentativi fatti per isolare questo idrocarburo diedero risultato negativo.

Restava a vedersi come si sarebbero comportati gli acidi omologhi superiori, nei quali, data la maggior lunghezza della catena metilenica, acquistava maggior probabilità la chiusura dell'anello carbonico, con formazione dell'idrocarburo ciclico. La migliore disposizione ad una tale chiusura dovrebbe dimostrarla il derivato pentametilenico: acido pimelico; disgraziatamente la preparazione di quantità rilevanti di questo prodotto puro, con i metodi finora accessibili riesce lunga e dispendiosa; rivolsi perciò da prima l'attenzione ai suoi due omologhi prossimi, l'acido adipico e l'acido suberico.

Decomposizione elettrolitica dell'acido adipico. — L'acido fu preparato per via elettrolitica secondo il metodo di C. Brown e Walker leggermente modificato (3), venne poi trasformato, previa purificazione, in sale bipotassico

(1) R. Acc. Lincei, vol. XIII, 2° sem. 1904, fasc. 2°.
(2) C. R. 84, pag. 1395.
(3) R. Acc. Lincei, vol. XII, 2° sem. 1903, fasc. 5°.

di cui si fece una soluzione piuttosto concentrata (ca. 27 %). Tale soluzione fu poi sottoposta ad elettrolisi in condizioni analoghe a quelle già descritte per l'acido glutarico. Era prevedibile che l'acido adipico avrebbe resistito meglio alla decomposizione, per la sua maggiore stabilità che lo fa rassomigliare nel comportamento agli acidi inorganici; avrebbe cioè avuto il sopravvento il fenomeno della riabilitazione della molecola acida all'anodo, con la conseguente separazione di ossigeno molecolare, in quantità corrispondente, o quasi, all'idrogeno liberato al catodo. Si constata però, che anche l'acido adipico, o i prodotti che si formano per la depolarizzazione del suo anione, presentano ancora una certa sensibilità all'azione dell'ossigeno anodico, così da provocare altre reazioni secondarie, sulla cui natura noi non possiamo pronunciarci ancora con sicurezza.

Alcune prove fatte per trovare le condizioni di miglior rendimento, variando i fattori della reazione, indicarono però subito che la formazione di idrocarburo non saturo aveva luogo e che il rendimento aumentava col crescere della concentrazione e della densità di corrente, a patto che la temperatura non si innalzasse di troppo, (a ciò si può provvedere facilmente, tenendo immersa la cellula nella quale si compie la reazione, in una miscela frigorifera di ghiaccio e sale). Così si constata che, mentre la densità di corrente salisce da 0.18 a 0.25-0.3-0.4-1.0, restando press'a poco costante la temperatura, la quantità di idrocarburi non saturi formatisi, da 0.6 % della miscela gasosa, salisce a 0.8, 1.0, 1.3, 1.8 %.

Per poter raccogliere una maggior quantità di gas, si prepararono 50 gr. della soluzione al 27 % di adipato bipotassico e si elettrolizzò per alcune ore, impiegando una densità di corrente di circa 0.6 e mantenendo la temperatura sotto 30°. Il gas che si svolgeva bolla a bolla, dopo averlo spogliato della CO_2 che l'accompagnava, era condotto direttamente in un apparecchino per l'assorbimento, contenente bromo liquido e costituito da una serie di numerose piccole bolle disposte in modo da costringere il gas a mescolarsi intimamente con i vapori dell'alogeno, durante il passaggio a traverso; seguiva poi un refrigerante a serpentino immerso in miscela frigorifera, per trattenere il meglio possibile i prodotti della bromurazione, in vista delle piccole quantità che si sarebbero potute isolare. Il gas non assorbito, dopo lavato con soluzione di KOH, si raccoglieva in gasometro. Dopo raccolti così ca. 6 litri di gas, la soluzione si sostituiva con altrettanta nuova, perchè protraendo la elettrolisi nello stesso liquido, una troppo profonda alterazione incominciava a rendersi manifesta. Il prodotto della bromurazione liquido, separato dall'alogeno, lavato, essiccato fu sottoposto ad analisi.

La determinazione del punto di ebollizione diede, che, l'intervallo entro il quale il liquido passa, per reiterate distillazioni, è tra 156° e 167°, dalla prima all'ultima goccia (term. nel vap.), mentre solo una leggera traccia carboniosa rimane nel fondo del palloncino. Appariva subito evidente, che il

liquido era costituito da una mescolanza di due o più prodotti e più probabilmente dei due isomeri butileni bibromurati 2-3, 1-2 i cui punti di ebullizione sono risp. 158° e 165°-6°.

La determinazione di bromo diede:

72.58 % , [teor. 74.07 per $(CH_2)_4 Br_2$].

Il peso specifico era: 1.805 a 18.5°, mentre quello dei due prodotti sumenzionati è rispett. di 1.80 e 1.82. Quanto al terzo termine possibile, il bibromoderivato 1-4, il cui punto di ebullizione è molto più elevato (189°), si poteva tutt'al più sospettare che l'idrocarburo da cui dovrebbe derivarsi, il ciclotetrano, fosse rimasto nella massa gasosa non assorbita dal bromo, giacchè la sua indifferenza verso l'alogeno dovrebb'essere ancora maggiore che quella del suo omologo inferiore, il trimetilene o ciclopropane.

L'analisi del gas dopo il primo assorbimento indicava ancora la presenza di una piccola quantità di idrocarburo residuo. Fatto passare tutto ancora una volta per il bromo, si potè così separare una piccola quantità di prodotto bromurato solido giallo chiaro, che diventava oleoso in contatto dell'aria, ma che per la piccola quantità si sottrasse all'indagine analitica. Per analoga ragione si dovette rinunciare anche alla separazione dei costituenti la miscela dei prodotti bromurati, sopra descritta.

Il gas che rimane nel gasometro dopo quest'ultimo passaggio a traverso il bromo, è affatto spoglio di idrocarburi, e non contiene più che idrogeno, ossigeno e tracce di ossido di carbonio.

La sua composizione all'uscita della cellula elettrolitica era, in media, la seguente:

CO_2	25 %
idrocarburi non saturi	1.5
ossigeno	12
ossido di carbonio	1.5
idrogeno	60

e varia a poco a poco, col procedere della reazione, a scapito del rendimento in idrocarburo.

Il rapporto tra ossigeno ed idrogeno rivela già la intensità del processo anodico di ossidazione, il quale vien reso manifesto anche dalla presenza di ossido di carbonio. Inoltre il liquido assume potere riducente per la formazione di sostanze a gruppo aldeidico, la cui origine si può interpretare anche ammettendo una azione diretta dell'ossigeno sull'idrocarburo non saturo o sul resto dell'anione depolarizzato:

$$CH_3.CH_2.\underset{\llcorner O \lrcorner}{CH:CH_2} \longrightarrow CH_3.CH_2.CH_2.CHO$$

$$\underset{\llcorner\!\!\!

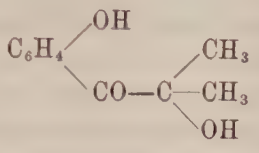
Da quanto è sopra esposto risulta quindi che la decomposizione dell'acido adipico per azione della corrente elettrica, in soluzione del suo sale bipotassico, è più profonda che non si sia ammesso finora, ciò è reso evidente dalla grande quantità di anidride carbonica che si separa all'anodo. Resta anche constatato che questa decomposizione può avvenire con la separazione di idrocarburi non saturi (butileni); la spiegazione più semplice, che si presenta alla mente, sarebbe data da una reazione *primaria*, che avrebbe per oggetto l'anione, il quale depositata la carica all'elettrodo. dando luogo alla formazione del complesso instabile: $— OOC.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COO —$, dopo aver subito una parziale demolizione per la perdita dei due gruppi COO, metterebbe in libertà il gruppo bivalente $— CH_2.CH_2.CH_2.CH_2 —$, il quale può divenire stabile, solo con la formazione di un assetto molecolare, che risponda alle esigenze della teoria di valenza. Delle tre forme possibili, in questo caso, resta esclusa quella ciclica $\begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 — CH_2 \end{matrix}$ e compaiono invece le due altre: $CH_3.CH_2CH : CH_2$ e $CH_3.CH : CH.CH_3$. Si avrebbe dunque anche in questo caso un trasporto di atomi di idrogeno, per la formazione della doppia legatura. Il rendimento è molto basso. Forse con l'aggiunta di un depolarizzatore anodico adatto, sul quale si potesse riversare l'azione dell'ossigeno all'anodo, si arriverà ad ottenere una maggiore quantità di idrocarburo; questa sarebbe inoltre la migliore dimostrazione, che la formazione sua non è che il risultato di una reazione primaria, anzichè il prodotto di reazione più complesse.

Lo studio della decomposizione elettrolitica dell'acido suberico, già iniziata, porterà, spero, maggior luce anche su questo fatto, sul quale vertono tutt'ora opinioni contradittorie.

Quanto all'odore speciale etereo, che caratterizza i prodotti della reazione nel liquido elettrolisato, si spiega abbastanza facilmente, se si tien conto delle reazioni secondarie (formazione di alcoli ecc.), che accompagnano il fenomeno della decomposizione elettrolitica, e che danno luogo a forma zione di sali eterei, tra i quali troviamo di frequente quelli di acidi non saturi.

Chimica. — *Azione del cloroformio e idrato sodico sui fenoli in soluzione nell'acetone* [1]. Nota di Guido Bargellini, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

In un brevetto tedesco del luglio 1894, Link [2] descrisse un prodotto ottenuto riscaldando a b. m. per 5-6 ore una soluzione di fenolo nell'acetone insieme con cloroformio e idrato sodico (o potassico). Si forma così un composto di formula $C_{10}H_{12}O_3$ che Link riguardò come *ossiisopropil- ossifenilchetone* (opp. *ossiisobutiril- fenolo*)



Considerando questo prodotto, la cui formula però non era stata dimostrata in alcuna maniera nè da Link nè da altri, mi parve utile rivolgere l'attenzione su questa reazione per vedere se si potesse, con opportune modificazioni, applicarne il principio per avere un metodo generale di preparazione dei chetoni. Non mi sembrò quindi privo di interesse ripreparare dapprima questo composto, studiarlo poi per fissare la maniera di ottenerlo con buona rendita e purificarlo, e stabilire infine la posizione della catena laterale rispetto all'ossidrile fenico. Io potei infatti ripprepararlo secondo le indicazioni del brevetto ed averlo con proprietà identiche a quelle del composto descritto da Link. Naturalmente, trovandosi in esso, secondo la formula di Link, due dei gruppi della chimica organica che più si prestano per dare derivati caratteristici, cioè l'ossidrile fenico e il carbonile chetonico, volli prepararne qualcuno. Ma, per quanti tentativi abbia fatto, io non potei ottenere nè l'acetilderivato, nè il benzoilderivato, nè l'etere metilico. Era quindi da escludersi che questo prodotto contenesse un ossidrile fenico. D'altra parte osservai che esso non reagisce affatto nè coll'idrossilammina, nè colla semicarbazide, nè colla fenilidrazina, ciò che fa evidentemente cadere l'ipotesi che esso sia un chetone. Mi si presentava dunque il problema di dover studiare di nuovo la costituzione di questo composto, la cui analisi elementare conduceva alla formula $C_{10}H_{12}O_3$. La questione fu risolta colla osservazione da me fatta che esso si scioglie nelle soluzioni dei carbonati alcalini e riprecipita da queste per aggiunta di acido cloridrico. Esso contiene dunque un carbossile.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(2) Link, B. 28, R. 665 — D. R. P. 80986.

Esclusa così la presenza dell'ossidrile fenico e del carbonile chetonico e provata l'esistenza di un carbossile, la formula strutturale più probabile per questo composto $C_{10}H_{12}O_3$, era quella di un etere fenico dell'acido α- ossiisobutirrico

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O—C_6H_5 \\ COOH \end{matrix}$$

Un composto di questa formula di costituzione era stato preparato nel 1900 da Bischoff (1) saponificando l'etere etilico corrispondente (che egli aveva ottenuto riscaldando fenato sodico secco e etere etilico dell'acido α- bromoisobutirrico). Le proprietà dell'acido preparato da Bischoff da una parte e quelle del composto preparato da Link e da me dall'altra parte, infatti, coincidono perfettamente.

Io preparai inoltre l'etere etilico del prodotto di Link, per mezzo dell'alcool etilico e acido cloridrico ed osservai che è completamente identico all'etere etilico dell'acido α- fenossiisobutirrico di Bischoff.

Infine, distillando il prodotto che avevo ripreparato secondo le indicazioni di Link, ottenni una mescolanza di fenolo e acido metacrilico: decomposizione simile a quella che Bischoff descrisse per il suo acido α- fenossiisobutirrico.

Resta dunque in tal modo stabilita sicuramente l'identità del prodotto che si può ottenere da fenolo, cloroformio, idrato sodico e acetone, coll'acido α- fenossiisobutirrico di Bischoff.

Ancora i due prodotti che Link ottenne per azione del cloroformio, idrato sodico e acetone sull'α- e sul β- naftolo, e che io ho potuto ripreparare, sono identici agli acidi α- e β- nafto- α- ossiisobutirrici che Bischoff (2) ebbe saponificando i corrispondenti eteri etilici (ottenuti riscaldando i naftolati sodici coll'etere etilico dell'acido α- bromoisobutirrico).

Per essere ancora più sicuro, studiai anche l'azione del cloroformio, idrato sodico e acetone sull'*o*- e sul *p*- cresolo e sul timolo: ottenni così dei prodotti che sono perfettamente identici a quelli che Bischoff preparò dall'etere dell'acido α- bromoisobutirrico e i sali sodici dei cresoli (3) e del timolo (4).

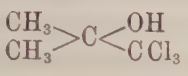
Non resta quindi alcun dubbio che per azione del cloroformio e idrato sodico sui fenoli in soluzione nell'acetone, si formano i corrispondenti eteri fenici dell'acido α- ossiisobutirrico. I pretesi chetoni di Link devono quindi essere radiati dai trattati di chimica (5).

(1) Bischoff, B. 33, 933.
(2) Bischoff, B. 33, 1386.
(3) Bischoff, B. 33, 1252, 1259.
(4) Bischoff, B. 33, 1273.
(5) Beilstein, Handbuch, III Suppl., pagg. 120, 143.

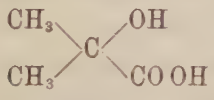
È da notarsi il fatto che in queste reazioni non si formano aldeidi, le quali invece si hanno normalmente quando si fa agire cloroformio e idrato sodico sui fenoli in soluzione acquosa o alcoolica. In questo caso, veramente, ci si sarebbe potuto aspettare p. es. dal fenolo la formazione di ossibenzalacetoni ($HO-C_6H_4-CH=CH-CO-CH_3$) che avrebbero avuto origine per azione dell'idrato sodico eccedente sull'acetone e le aldeidi *o*- e *p*- ossibenzoica formatesi prima. Ma nè di aldeidi, nè di composti non saturi (ossibenzalacetoni) ho potuto riscontrare traccia fra i prodotti della reazione.

Rimane ora a spiegare il meccanismo della reazione.

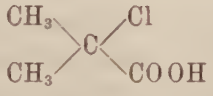
Si sa dai lavori di Willgerodt [1] che per azione dell'idrato potassico solido sopra una mescolanza di acetone e cloroformio, si forma il cosidetto acetoncloroformio



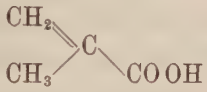
Willgerodt e Schiff [2] dimostrarono in seguito che l'acetoncloroformio, con soluzione acquosa alcoolica di idrato potassico, dà origine ad acido α- ossiisobutirrico (formula I), mentre più tardi Ostropjatow [3] trattando a freddo l'acetoncloroformio con soluzione di idrato potassico al 10 %, disse di aver ottenuto in piccola quantita acido α- cloroisobutirrico (formula II), colla potassa solida invece in prevalenza acido metacrilico (formula III)



I



II



III

Essendo questi i fatti noti fino ad ora, vediamo come si possa interpretare la reazione fra cloroformio, acetone, idrato sodico e fenolo che ci porta ad avere come prodotto finale l'acido α- fenossiisobutirrico.

Se si può ammettere che nella prima fase della reazione si formi acetoncloroformio (tanto più che, secondo Link, si può usare nella reazione l'acetoncloroformio invece del cloroformio) può restare il dubbio se nella seconda fase si formi acido α- ossiisobutirrico oppure acido α- cloroisobutirrico o acido metacrilico. Il fatto che, facendo agire insieme soltanto cloroformio, acetone e idrato sodico nelle condizioni identiche a quelle della reazione col fenolo, io ho potuto ottenere dell'acido α- ossiisobutirrico, dà un alto grado di probabilità all'ipotesi che nella seconda fase si formi acido α- ossiisobutirrico il quale poi reagisce nella terza fase col fenolo dando l'acido α- fenossiisobutirrico. Non posso però escludere che nella seconda fase

(1) Willgerodt, B. 14, 2451.

(2) Willgerodt e Schiff, J. für pr. Ch. (2) 41, 519.

(3) Ostropjatow, B. 29, R. 908.

si formi anche dell'acido α- cloroisobutirrico o dell'acido metacrilico. Ma, avendo io potuto ottenere con buona rendita dell'acido α- fenossiisobutirrico, riscaldando 5-6 ore a b. m. una soluzione di fenolo e acido α- ossiisobutirrico nell'acetone in presenza di idrato sodico, mi pare più verisimile ammettere che l'acetoncloroformio formatosi dapprima subisca, per azione dell'idrato sodico in presenza di acetone, la trasformazione in acido α- ossiisobutirrico e questo poi col fenolo dia origine all'acido α- fenossiisobutirrico che è il prodotto finale della reazione.

Siccome può forse meravigliare un poco questa formazione di un etere fenico per azione di un fenolo sopra un ossiacido in presenza di idrato sodico, ho cominciato delle ricerche con altri ossiacidi per vedere se questa maniera di preparazione possa avere un'applicazione generale per ottenere gli eteri fenici degli ossiacidi. Ma non ho per ora raccolto materiale sufficiente per decidere la questione che sarà per parte mia oggetto di ulteriori ricerche.

Deve infine fare osservare che Link disse di avere ottenuto il composto $C_{10}H_{12}O_3$ (e gli altri dai naftoli) non solo usando il cloroformio, ma ancora usando il bromoformio, il cloralio, il bromalio, l'acetoncloroformio, l'acetonbromoformio e anche il CCl_4 e il CBr_4. Ora, se è provato che dall'acetoncloroformio oppure dall'acetone e cloroformio semplicemente, si può, nelle condizioni della reazione descritta, avere dell'acido α- ossiisobutirrico, ed è facile quindi pensare che il medesimo possa formarsi anche dal bromoformio, dal cloralio, dal bromalio e dall'acetoncloroformio, ciò non era affatto provato riguardo al CCl_4 e al CBr_4. Si sa soltanto che Willgerodt [1] da acetone e CCl_4 ottenne un composto di addizione che non fece oggetto di studî speciali. Senza entrare in merito alla formula strutturale di questo prodotto di addizione, io volli vedere se nelle medesime condizioni della reazione descritta, si può ottenere acido α- ossiisobutirrico da acetone, CCl_4 e idrato sodico: ciò che l'esperienza mi ha confermato. Quindi anche nel caso del CCl_4 (e per analogia anche col CBr_4) si può ammettere che la reazione che ci porta all'acido α- fenossiisobutirrico, avvenga in tre fasi: nella prima si forma il prodotto di addizione che, nella seconda fase, è trasformato in acido α- ossiisobutirrico, il quale infine si unisce col fenolo per dare l'acido α- fenossiisobutirrico.

Parte sperimentale.

Acido α- fenossiisobutirrico. — In un pallone munito di refrigerante a ricadere sciolsi gr. 30 di fenolo in cc. 300 di acetone e aggiunsi poi gr. 70 di idrato sodico in piccoli pezzi. In questa mescolanza, scaldata a b. m. versai a poco a poco nel corso di un'ora circa, gr. 50 di cloroformio. Ad ogni aggiunta di cloroformio si nota viva reazione. Il liquido si colora in giallo-rosso sempre

[1] Willgerodt, B. 14, 2451.

più intenso. Dopo 5-6 ore di riscaldamento a b. m. separai per distillazione l'acetone eccedente e sciolsi nell'acqua il residuo secco. Aggiungendo acido cloridrico alla soluzione acquosa che ha forte reazione alcalina, si separò un olio rosso. Questo venne estratto con etere: svaporato l'etere, il residuo oleoso fu sciolto in molta acqua e fatto bollire con carbone animale. Dalla soluzione filtrata si separò per raffreddamento il prodotto in aghetti bianchi che, dopo alcune cristallizzazioni nell'acqua calda raggiunsero il punto di fusione costante 98°-99°. Rendita: gr. 20 di prodotto puro.

Tale sostanza la potei ancora preparare usando il CCl_4 invece del $CHCl_3$. In tal caso però si ha rendita minore e prodotto più impuro.

Il medesimo prodotto lo potei ottenere ancora scaldando a b. m. per 5-6 ore gr. 20 di fenolo con gr. 22 di acido α-ossiisobutirrico Kahlbaum, gr. 20 di idrato sodico e cc. 300 di acetone. Distillai poi l'acetone eccedente, sciolsi nell'acqua il residuo secco, aggiunsi acido cloridrico ed estrassi con etere l'olio rosso formatosi. Questo fu sciolto nell'acqua e fatto bollire con carbone animale: dal liquido filtrato si depositarono aghetti bianchi che dopo alcune cristallizzazioni nell'acqua calda si fusero costantemente a 98°-99°.

Il prodotto puro, seccato nel vuoto sul $CaCl_2$ fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3088 di sostanza dettero gr. 0,7528 di CO_2 e gr. 0,189 di H_2O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}O_3$
C	66,48	66,66
H	6,80	6,66

Quest'acido α-fenossiisobutirrico si scioglie facilmente nell'alcool, etere, acido acetico, benzolo, cloroformio. È abbastanza facilmente solubile nell'acqua calda, poco nell'acqua fredda. È un po' volatile col vapore d'acqua. Meglio che nell'acqua, si scioglie nelle soluzioni degli idrati alcalini: da queste soluzioni viene riprecipitato dall'acido cloridrico ma non dall'anidride carbonica. Si scioglie facilmente anche nelle soluzioni dei carbonati alcalini.

La sua soluzione acquosa dà con soluzione di cloruro ferrico un precipitato giallastro fioccoso.

Preparai il suo *sale di bario* disciogliendo l'acido puro nella soluzione calda di idrato di bario, eliminando poi dalla soluzione l'eccesso di bario per mezzo del CO_2 e svaporando a secco a b. m. il liquido filtrato. Il residuo secco fu ripreso con acqua calda: per raffreddamento si depositò il sale di bario ben cristallizzato: per concentrazione delle acque madri se ne separò una nuova quantità. Questo sale fu fatto cristallizzare di nuovo nell'acqua calda, poi seccato nel vuoto sul $CaCl_2$ fino a peso costante e infine analizzato. Riscaldato a 100°, non perse di peso: a temperatura più alta se ne andò l'acqua di cristallizzazione: la costanza di peso fu raggiunta a 140°-150°.

1) Gr. 0,3312 di sale di bario del prodotto ottenuto dal $CHCl_3$ persero per riscaldamento a 140°-150° gr. 0,0122 e dettero poi gr. 0,1492 di $BaSO_4$.

2) Gr. 0,6542 di sale di bario del prodotto ottenuto dal CCl_4 persero per riscaldamento a 140°-150° gr. 0,023 e dettero poi gr. 0,295 di $BaSO_4$.

3) 0,143 di sale di bario del prodotto ottenuto dall'acido α-ossiisobutirrico dettero gr. 0,0644 di $BaSO_4$.

Donde per cento:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$(C_{10}H_{11}O_3)^2Ba + H_2O$
H_2O	3,68	3,51	—	3,50
Ba	26,52	26,54	26,51	26,76

Dalla soluzione acquosa di questo sale di bario per aggiunta di acido cloridrico ottenni di nuovo l'acido α-fenossiisobutirrico che, dopo una cristallizzazione nell'acqua calda, presentò il punto di fusione 98°-99°.

Aggiungendo una soluzione di nitrato d'argento alla soluzione del sale di bario, si ottiene il corrispondente *sale di argento* come precipitato bianco: si scioglie un poco nell'acqua calda da cui per raffreddamento cristallizza in bellissimi aghi bianchi che anneriscono alla luce.

Dall'acido α-fenossiisobutirrico che preparai nella maniera sopra descritta, potei ottenere facilmente il corrispondente *etere etilico* facendo passare per alcune ore una corrente di acido cloridrico gassoso nella sua soluzione alcoolica. È un liquido scolorato di odore gradevole che bolle a 160°-165° alla pressione di 7 mm., come riporta Bischoff per il composto che ottenne riscaldando il fenato sodico coll'etere etilico dell'acido α-bromoisobutirrico.

Per avere una nuova prova dell'identità del prodotto da me preparato coll'acido α-fenossiisobutirrico di Bischoff, lo riscaldai in un palloncino a distillazione frazionata. Fra 160° e 200° distillò un liquido dal quale potei separare, per mezzo del carbonato di calcio, fenolo ed acido metacrilico, operando secondo le indicazioni di Bischoff.

Partendo dal concetto che il prodotto dell'azione del cloroformio e idrato sodico sul fenolo in soluzione nell'acetone fosse un ossichetone, come ammise Link, io feci numerosi tentativi per avere derivati caratteristici dell'ossidrile fenico e del carbonile chetonico: ma non potei ottenere nè l'*acetilderivato*, facendolo bollire più ore con anidrice acetica e acetato sodico, nè il *benzoilderivato* per azione del cloruro di benzoile. Neppure potei prepararne l'*etere metilico* per mezzo del solfato dimetilico. Egualmente senza risultato riuscirono le ricerche fatte colla fenilidrazina, col cloridrato d'idrossilammina e col cloridrato di semicarbazide per ottenere il *fenilidrazone*, l'*ossima* e il *semicarbazone* corrispondenti.

Acido α-naftol- α-ossiisobutirrico. — Ad una mescolanza di gr. 50 di α-naftolo, cc. 500 di acetone e gr. 80-90 di idrato sodico, scaldata a b. m. in un pallone munito di refrigerante a ricadere, versai poco a poco nel corso di un'ora circa, gr. 50 di cloroformio. Anche qui, come nella reazione descritta per il fenolo, si ha viva reazione ad ogni aggiunta del cloroformio, mentre il liquido si colora in bleu-verde.

Dopo 5-6 ore di riscaldamento si distilla l'acetone eccedente e si scioglie nell'acqua il residuo secco. Aggiungendo acido cloridrico a questa soluzione alcalina verde si ha un olio rosso che viene estratto con etere. Scacciato l'etere per distillazione, si scioglie il residuo in molta acqua calda e si fa bollire con carbone animale. Il prodotto che si deposita per raffreddamento, dopo alcune cristallizzazioni nell'alcool diluito, raggiunse il punto di fusione costante 130°-131° (Link, 127°-128, Bischoff, 130°-131°).

Si scioglie pochissimo nell'acqua fredda, un poco di più nell'acqua calda: è facilmente solubile nei comuni solventi organici.

Il *sale di bario* preparato nella maniera che ho descritta sopra per il sale di bario dell'acido α-fenossiisobutirrico, è bianco ben cristallizzato. Seccato a 100° fino a costanza di peso, dette all'analisi i seguenti risultati.

Gr. 0,624 di sostanza dettero gr. 0,2364 di $BaSO_4$.

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $(C_{14}H_{13}O_3)^2Ba + H_2O$
Ba	22,30	22,39

Dalla soluzione di questo sale di bario il nitrato d'argento fa precipitare il corrispondente *sale di argento* bianco che annerisce alla luce.

Per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione del sale di bario si precipita l'acido α-naftol-α-ossiisobutirrico fusibile a 130°.

Acido β-naftol-α-ossiisobutirrico. — Preparai quest'acido nella maniera che ho descritta sopra per l'α-naftolo. Cristallizzato nell'alcool diluito, si presenta in forma di foglie bianche fusibili a 123°. È pochissimo solubile nell'acqua anche bollente, di più nell'alcool, etere, benzolo, cloroformio.

Il *sale di bario*, preparato nel modo sopra descritto, è bianco cristallizzato in aghetti. Seccato a 100° fino a costanza di peso, dette all'analisi i seguenti risultati.

Gr. 0,5792 di sostanza dettero gr. 0,2192 di $BaSO_4$.

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $(C_{14}H_{13}O_3)^2Ba + H_2O$
Ba	22,27	22,39

Aggiungendo soluzione di nitrato d'argento alla sua soluzione acquosa, si precipita il *sale di argento* bianco che annerisce alla luce.

Dalla soluzione acquosa del sale di bario, l'acido cloridrico fa riprecipitare l'acido in fiocchi bianchi.

Acido p-cresol- α-ossiisobutirrico — Facendo reagire insieme nella maniera già descritta per il fenolo, gr. 20 di *p*-cresolo con 200 cc. di acetone, gr. 45 di idrato sodico e gr. 30 di cloroformio, ottenni un prodotto che fatto cristallizzare più volte nel benzolo e ligroina, raggiunse il punto di fusione costante 71°-72°.

Ne preparai col solito metodo il *sale di bario* che cristallizza nell'acqua in bellissimi aghi bianchi. Seccato a 100° finò a costanza di peso dette all'analisi i seguenti risultati.

Gr. 0,632 di sostanza dettero gr. 0,273 di $BaSO_4$.

Donde per cento

	Trovato	Calcolato per $(C_{11}H_{13}O_3)^2Ba + H_2O$
Ba	25,42	25,37

Aggiungendo acido cloridrico alla sua soluzione acquosa, si riottiene l'acido che è poco solubile nell'acqua.

Acido o-cresol- α-ossiisobutirrico. — Il prodotto che potei preparare per azione del cloroformio e idrato sodico sull'*o*-cresolo in soluzione nell'acetone, si fonde a 75°-76°, come quello che Bischoff ottenne dall'acido α-bromoisobutirrico.

Acido timol- α-ossiisobutirrico. — Facendo reagire cloroformio e idrato sodico sul timolo in soluzione nell'acetone, nella maniera descritta, giunsi ad avere un prodotto cristallino fusibile costantemente a 69°-70°, come quello di Bischoff.

Su questa, come sulla precedente sostanza, stimai inutile fermarmi di più.

AZIONE DELL'IDRATO SODICO SUL CLOROFORMIO IN SOLUZIONE NELL'ACETONE.

In una mescolanza di gr. 60 di idrato sodico e cc. 300 di acetone, scaldata a b. m. in un pallone munito di refrigerante a ricadere, versai poco a poco nel corso di circa un'ora, gr. 40 di cloroformio. Ad ogni aggiunta di cloroformio si nota viva reazione. Seguitai a scaldare per altre 4-5 ore il liquido che poco per volta divenne giallo-rosso. Distillai l'eccesso dell'acetone e sciolsi nell'acqua il residuo solido. Siccome si sentiva manifestamente l'odore caratteristico simile alla canfora dell'acetoncloroformio, approfittai della sua facile volatilità col vapor d'acqua per eliminarlo. Al liquido alcalino aggiunsi poi acido cloridrico ed estrassi con etere. Svaporando l'etere si depositò una sostanza cristallina che, sublimata, presenta il punto di fusione 78°-79°, come l'acido α-ossiisobutirrico. Inoltre, come l'acido α-ossiisobutirrico, bolle a 212° e il liquido che distilla si condensa in bellissimi aghi bianchi. Per identificarlo in modo anche più sicuro, lo trasformai

nel caratteristico *sale di calcio* che cristallizza in cubi facilmente solubili nell'acqua e insolubili nell'alcool, il quale anzi lo fa precipitare dalle sue soluzioni acquose concentrate.

Per *azione dell'idrato sodico sul tetracloruro di carbonio in soluzione nell'acetone* ottenni, operando nelle medesime condizioni, lo stesso acido α-ossi-isobutirrico fusibile a 78°-79°.

Fisiologia. — *Proinvertasi e reversibilità dell'invertasi nei Mucor* (1). Nota di E. Pantanelli, presentata dal Socio R. Pirotta.

La continuazione dello studio del processo di secrezione degli enzimi, per il quale avevo già dovuto stabilire (2), che il substrato influenza diversamente la produzione intracellulare, la secrezione e l'azione dell'enzima, mi ha portato a scoprire altri due fatti importanti, la cui conoscenza è indispensabile per lo studio della secrezione, e cioè l'esistenza di una proinvertasi o zimogeno dell'invertasi nelle cellule di *Mucor Stalonifer* e *Mucedo*, la quale viene *secreta come tale* e si trasforma poi lentamente nel liquido esterno in invertasi attiva, e la relativamente grande facilità con cui l'invertasi passa da l'idrolisi del saccarosio a la ricostituzione di un disaccaride partendo da lo zucchero invertito.

Tanto la proinvertasi come la reversione dell'invertasi faranno l'oggetto di lavori speciali; qui riporto solo alcuni dati principali, riferentesi specialmente a ciò che è necessario sapere di questi fenomeni prima di applicarsi a lo studio della secrezione dell'enzima.

L'esistenza di un zimogeno per un enzima così facilmente diffusibile, qual'è l'invertasi, era finora ignota (3); il solo Röhmann (4) ne suppone la presenza in certi organismi che non lasciano esosmire l'invertasi finchè la cellula è intatta. Per le cellule vegetali si conoscono in generale meno proenzimi, che per le cellule animali (5).

Eppure l'esistenza di questo zimogeno è facile a dimostrarsi. Esempio:

Una coperta bene sviluppata di *Mucor Mucedo*, cresciuta sul solito (6) liquido nutritizio, dopo lavaggio isotonico fu asciugata dolcemente fra carta

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia del R. Istituto Botanico di Roma.

(2) I. *Meccanismo di secrezione degli enzimi.* Annali di Botanica, vol. II, pag. 113 (1905); II. *Influenza di colloidi su la produzione, secrezione ed azione dell'invertasi.* Rendiconti dell'Accademia dei Lincei (5), vol. XIV, 1° sem., pag. 377 (1906).

(3) Vedi i riassunti di Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, vol. I, pag. 276 (1904) e Oppenheimer, *Die Fermente u. ihre Wirkungen.* II Aufl., pag. 250 (1904).

(4) Ber. d. chem. Ges., Bd. XXVII, pag. 3251 (1894).

(5) Czapek, loc. cit., pag. 80.

(6) Pantanelli, loc. cit., I (1905), pag. 120.

bibula e pesava fresca 18,5708 g. Fu allora divisa in due porzioni, di cui una (A), pesante 10,2034 g., fu maciullata con aggiunta di pura sabbia quarzosa, cloroformio ed acqua; 10 cmc. della poltiglia così ottenuta neutralizzavano 0,2 cmc. $^1/_{10}$ norm. NaOH. L'altra porzione (B) pesante 8,3674 g., fu pestata con sabbia quarzosa, cloroformio e soluzione 0,042 mol. di Na_2CO_3 in quantità tale, che la poltiglia rimase sempre perfettamente neutra rispetto al lackmus, debolmente alcalina rispetto al methylorange. I seguenti valori di CuO — invertasi, determinati con la solita metodica in condizioni identiche, sono corretti di tutte le diluizioni e riportati ad 1 gr. di micelio fresco. Nella colonna « lorda » è indicata la quantità di zucchero riduttore (mg. CuO) formata in un'ora a 56°, nella colonna « acido » la quantità di hexosio formata nelle stesse condizioni dal solo acido eventualmente aggiunto; la sottrazione di questo valore dal primo dà l'invertasi netta. La poltiglia di B fu divisa in 5 porzioni, di cui B rimase com'era, e a Ba, Bb, Bc, Bd, furono aggiunti gli acidi nella proporzione indicata. Le poltiglie così preparate soggiornavano a 18,5°.

Composizione dei saggi d'inversione:

A. 10 cmc. poltiglia + 10 cmc. di 40 % saccarosio.
B. 10 cmc. poltiglia + 10 cmc. di 40 % saccarosio.
Ba. 5 cmc. poltiglia + 10 cmc. di 40 % saccarosio + 1 cmc. 0.132 norm. HCl + 4 cmc. acqua.
Bb. 5 cmc. poltiglia + 10 cmc. di 40 % saccarosio + 5 cmc. 0.132 norm. HCl + 4 cmc. acqua.
Bc. 5 cmc. poltiglia + 10 cmc. di 40 % saccarosio + 5 cmc. 0.0375 norm. $H^+ . H_2PO_4^-$ (methylorange) (0.0863 norm. $H^+ H^+ . HPO_4^=$ (lackmus)).
Bd. 5 cmc. poltiglia + 10 cmc. di 40 % saccarosio + 5 cmc. 0.0398 norm. $CH_3 . COOH$.

Invertasi:

	Subito dopo la triturazione			Dopo 48 ore:		
	lorda	acido	netta	lorda	acido	netta
A.	127,5	—	127,5	360	—	360
B.	0	—	0	tracce	—	tracce
Ba.	1940	1632	308	2192	1632	560
Bb.	—	—	—	6089,6	4720	1369,6
Bc.	—	—	—	928	792	136
Bd.	—	—	—	816	130	686

In questa esperienza i preparati avevano soggiornato a l'aria in presenza di cloroformio, ma erano affatto privi di zucchero. Siccome è noto che gli enzimi si sciupano più facilmente se non sono « protetti » dal loro idrolito preferito, così ho fatto esperienze anche in presenza di saccarosio.

Esempio: Una coperta di *Mucor Mucedo*, coltivata parallelamente e in identiche condizioni della precedente, ma in presenza di 2,5 % silice colloidale, pesava fresca 24.1044 gr. Una porzione (A) di 14.4969 gr. fu pestata con acqua, un'altra (B) di 9.6075 gr. con soluzione 0.042 mol. Na_2CO_3, in modo che la poltiglia diventò esattamente neutra per il lackmus. Determinazioni, calcoli e composizione dei saggi come nel caso precedente:

	Invertasi: Subito dopo la triturazione			Dopo 48 ore:		
	lorda	acido	netta	lorda	acido	netta
A.	345	—	345	446	—	446
B.	0	—	0	tracce	—	tracce
Ba.	1960	1632	328	3232	1632	1600

Tolti questi saggi in B fu sciolto tanto saccarosio da formare una soluzione al 10 %. Dopo di che B fu diviso in 4 porzioni, di cui una (B) rimase qual'era, mentre a Bb, Bc, Bd furono mescolati acido cloridrico, fosforico, acetico nelle proporzioni indicate. Le poltiglie così preparate soggiornavano, con cloroformio, accanto a le precedenti, a la temperatura di 18,5°. Naturalmente un po' di saccarosio fu invertito anche a questa temperatura nel tempo trascorso fino a la presa dei saggi, ciò che è indicato nella colonna « hexosio iniziale ».

	Dopo 48 ore:			
	lorda	hexosio iniziale	acido	netta
B.	880	540	—	340
Bb.	6592	440	2860	1432
Bc.	776	568	792	— 584
Bd.	832	696	130	— 14

Dunque, in presenza di saccarosio accade non solo una notevole trasformazione di proinvertasi in invertasi anche in ambiente neutro, ma perfino a 18,5° si ha un'attività inversiva che non cede a quella verificantesi in ambiente acido, ciò che è reso possibile dal fatto che il saccarosio, come ha dimostrato Kullgren (1), sebbene pochissimo dissociato, dà però abbastanza ioni di H^+ per catalisare in misura sensibile la propria idrolisi. Molto probabilmente la « protezione » dell'idrolito sul suo enzima, di cui è piena la letteratura enzimologica, è dovuta a questa favorita trasformazione dello zimogeno in enzima attivo, mentre questo, come dobbiamo ammettere dal suo

(1) *Studien über die Inversion.* Zeitschr. f. physik. Chemie, XLI, pagg. 407-426 (1902).

modo di agire, diminuisce continuamente anche in presenza della sostanza « proteggente ». Su questo punto importante ho in corso esperienze.

Nell'esperimento su riportato, in ambiente acido l' invertasi intracellulare a 18,5° non lavorò gran che, e ciò perchè il suo optimum di acidità è estremamente basso. In presenza di acido acetico, e molto di più in acido fosforico, colpisce il fatto sorprendente, che mentre a 18,5° l'attività inversiva nella poltiglia fu abbastanza vivace, a 56 l'attività si revertì e da l' hexosio che già esisteva nel saggio e da quello a cui l'acido dava origine fabbricò uno zucchero non riduttore. Ciò sta in armonia con quanto vedremo fra poco su la reversibilità dell'enzima.

Io non posso qui riportare tutte le esperienze eseguite sul passaggio della proinvertasi intracellulare di *Mucor* in invertasi attiva. I risultati capitali finora assodati sono:

1) La proinvertasi intracellulare di *Mucor* passa extra vitam in invertasi attiva, forse per ossidazione lenta. Infatti l'aereazione favorisce il passaggio, il quale del resto si compie anche in assenza di ossigeno libero.

2) Il passaggio è catalisato da gli ioni di idrogeno. Infatti esso richiede la loro presenza, sebbene in quantità minuscole, e varia proporzionalmente a la costante di affinità dell'acido.

3) In ambiente neutro e più in ambiente leggermente alcalino l'enzima attivo si sciupa assai più presto che in ambiente acido, mentre la proinvertasi anche in ambiente alcalino si conserva per molto tempo. Infatti, mentre poltiglie inversive alcalificate perdono rapidamente l'attività idrolitica, la riacquistano lentamente se si restituisce loro anche dopo varî giorni una leggera acidità.

***

Importante è poi la comparsa di proinvertasi nel liquido culturale. L'uscita di zimogeno da le cellule di *Mucor*, paragonabile forse a la secrezione di succo pancreatico inattivo, non è costante in questi organismi, ma bensì varia a seconda delle condizioni interne od esterne, come avremo campo di vedere parlando della secrezione.

Ho stabilito la presenza di proinvertasi nei liquidi culturali misurando l'attività inversiva di questi liquidi appena tolti a la cultura e dopo alcuni giorni di dimora asettica. I seguenti numeri dànno un' idea dell'entità del fenomeno: Liquido di una cultura di *Mucor Mucedo* a 18,5° C., di 12 giorni. invertasi in 10 cmc. di liquido culturale : 230,3; dopo due giorni di dimora asettica a 18,5° : 248. Liquido di una cultura di 20 giorni: invertasi: 128; dopo due giorni a 18,5° : 204, e così via.

In determinate condizioni manca un tale aumento lento dell' invertasi estracellulare, ciò che è dovuto a tre cause: 1) l' invertasi secreta, special-

mente se il saccarosio presente è poco, si sciupa lentamente (1), ciò che maschera la secrezione di proinvertasi; 2) in certi casi manca realmente la secrezione di proinvertasi; 3) a l'azione inversiva subentra, in determinate condizioni, l'attività sintetica, ciò che maschera la secrezione e l'attivazione dello zimogeno e dell'enzima attivo.

Inoltre ho potuto stabilire, come vedremo nella Nota seguente, che accanto al proenzima le cellule secernono realmente anche dell'enzima attivo.

Debbo qui rinunciare ad ulteriori particolari; ricorderò solo che la trasformazione della proinvertasi secreta in invertasi si compie in modo analogo, ceteris paribus, a la trasformazione dello zimogeno intracellulare, solo che gli optimum di acidità sono più elevati.

***

Dopo la scoperta di Croft Hill (2), secondo cui in soluzione al 40 % di glucosio per azione della maltasi di lievito si forma a lungo andare, a 25° C., un disaccaride, che secondo Emmerling (3) è isomaltosio, sono rapidamente aumentati i dati su le sintesi enzimatiche. Emmerling (4) trova che la maltasi di lievito ricompone l'amigdalina da glucosio e isonitrilglucoside dell'acido amigdalico, Kastle e Loevenhart (5) che le lipasi animali sintetizzano gli eteri grassi, Croft Hill (6) che la diastasi « Taka » forma maltosio da glucosio, Fischer ed Armstrong (7) che la lattasi riunisce glucosio e galattosio a formare lattosio, Cremer (8) che il succo spremuto di lievito condensa il fruttosio in glicogeno. Per molti enzimi però non riesciva la dimostrazione della sintesi, ed uno di questi pareva fosse l'invertasi, finchè Visser (9) ha provato, che anche l'invertasi esegue una lenta sintesi a 25° C., tale che dopo mesi non è ancora formato l'1 % di disaccaride, per altro in soluzioni piuttosto diluite. Con simile lentezza l'emulsina sintetizzava la salicina nelle esperienze di Visser. Questo autore ha anche sviluppato una teoria, con la quale si prevede la quantità di prodotti d'idrolisi che può

(1) Pantanelli, loc. cit., I, (1905), pag. 122; qui dati anteriori di Fernbach.

(2) Journ. of the chem. Society, vol. LXXXIII, pag. 534 (1898).

(3) Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV. pag. 600 (1901); Croft Hill, ibidem, pagg. 1380 1384; Enunerling, ibidem, pagg. 2206-2207.

(4) Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, pag. 3810 (1901).

(5) Kastle e Loevenhart, Amer. chem. Journal, vol. XXIV, pag. 491 (1900). Ulteriore letteratura in Czapek, loc. cit., pagg. 79, 129. Cfr. Bodenstein, Bullettino del Congr. chim. intern. in Roma (1906).

(6) Proceed. chem. Society, vol. XVII, pag. 184 (1901).

(7) Fischer und Armstrong, Ber. chem. Ges., XXXV, pagg. 3144-3153 (1902); Armstrong, Chemical News., vol. LXXXVI, pagg. 166-167 (1902).

(8) Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, pag. 2062 (1899).

(9) *Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht* ecc., Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. LII, pagg. 257-309 (1905).

essere risintetizzata a 25° C. in determinate condizioni, Non è questo il luogo per discutere la teoria di Visser, la quale, pur essendo più perfezionata di quelle di Henri e di Herzog, non tiene però conto di alcuni fattori importanti, quali la natura colloidale dell'enzima, le variazioni di concentrazione del solvente, le variazioni degli ioni di H^+ per la variazione dello zucchero invertito ecc.

In realtà la sintesi di un disaccaride non o poco riduttore da glucosio e fruttosio per opera dell' invertasi di *Mucor* è assai più cospicua di quanto indica Visser per l' invertasi di lievito. L'azione revertente dell'enzima di *Mucor* si fa sentire, quando lo zucchero invertito raggiunge press'a poco la concentrazione del saccarosio non ancora invertito, è assai più forte a temperatura elevata che a temperatura ordinaria, dove predomina, ceteris paribus, l'idrolisi. Ciò può produrre notevoli errori nella determinazione dell' invertina secondo il metodo di O' Sullivan, Fernbach e me, ed è appunto per questa via che io ho sco perto la reversione. Del resto anche in presenza di ioni H^+ (acidi diluiti, anche a freddo) senza l'enzima, si ha una reversione in soluzioni concentrate di zucchero invertito, come trovò E. Fischer (1); si formano allora accanto ad isomaltosio delle « destrine di reversione » sostanze precipitabili con l'alcool, non riducenti.

La reversibilità dell' invertasi di *Mucor* non è un fenomeno costante, anche date le dette condizioni, in qualsiasi modo e momento di cultura, più tosto anch'essa, come l'emissione di proinvertasi, dipende da condizioni esterne ed interne ben determinate, come vedremo occupandoci della secrezione.

Mentre rimando ad un apposito lavoro per le particolarità su la reversibilità dell' invertasi in ambiente acido, debbo però già qui menzionare un altro fatto importante.

Se dopo una prova d' inversione ad una temperatura qualsiasi, si neutralizza l'acidità necessaria al buon funzionamento dell' invertina con un forte eccesso di alcali, l'enzima viene distrutto e la sua attività si arresta entro pochi minuti fino ad alcune ore, come mostrarono O' Sullivan e Tompson (2). Ben altro succede se ci si limita a rendere il saggio *appena alcalino*. In questo caso l' invertasi non è subito annientata, anzi a bassa temperatura conserva la sua attività per varî giorni, per altro con una continua diminuzione.

Ciò che è più meraviglioso, è che essa ora non idrolizza più, bensì *sintetizza*, anzi la reversione in ambiente alcalino è più vivace, ceteris paribus, che in ambiente debolmente acido. È facile convincersi di questo fatto: se si lascia riposare un saggio d' idrolisi debolmente alcalificato, si trova entro

(1) Fischer, Ber. chem. Ges., XXIII, pag. 3687 (1890); XXVIII, pag. 3024 (1895); Wohl, XXIII, pag. 2084 (1890).

(2) O' Sullivan e Tompson, *Invertase*, Journ. chem. Soc., LVII, pag. 852 (1890).

7-8 ore una notevole diminuzione dello zucchero riduttore (1). Siccome però l'enzima perde realmente a poco a poco la sua attività anche in ambiente alcalino, così la reversione diminuisce lentamente per cessare entro alcuni giorni.

Riporto alcuni dati per mostrare l'ampiezza di questi fenomeni. Una soluzione al 40 % di saccarosio fu idrolizzata per 30' a bagno-maria con 2 cmc. da 0,1 norm. HCl, poi si neutralizzò esattamente, rispetto a methyl-orange, con NaOH 0,1 norm., si raffreddò rapidamente e ad ogni 10 cmc. del liquido furono aggiunti 10 cmc. del liquido invertasico.

Reversione a 55° C., in un'ora:

	Acidità	Zucchero riduttore			Zucchero revertito
	cmc. $^1/_{10}$ norm.	iniziale	finale	revertito	in % dell'hexosio iniziale
Esp. I.	5,6	3776,1	3212	— 464,1	12,29 %
Esp. II.	3,8	3790	3080	— 710	18,74 »

Come si vede, si tratta di sintesi ben più vigorose di quelle osservate da Visser, ciò che è dovuto, come si vedrà meglio nel lavoro esteso, a tre cause: 1) la reversione in ambiente acido diventa considerevole solo a temperatura elevata; 2) la concentrazione totale dello zucchero (20 %) era nelle riferite esperienze superiore a quella adottata da Visser; 3) l'invertasi di *Mucor* tende a revertire assai più dell'invertasi di lievito.

Inoltre la reversione varia inversamente a l'acidità del mezzo e in ambiente alcalino cresce, entro certi limiti, proporzionalmente a la concentrazione degli ioni OH^-. Alcuni esempî: il liquido invertito fu preparato come sopra, poi fu aggiunta l'invertasi, indi alcalificato il miscuglio, che soggiornava asetticamente a 18,5°.

Reversione a 18,5° in ambiente alcalino:

	Alcalinità	Zucchero riduttore			Zucchero revertito
	cmc. $^1/_{10}$ norm.	iniziale	dopo 24 ore	revertito	% dell'hexosio iniziale
Esp. I.	13,0	3742,8	3440	— 302,8	8,091 %
		Dopo 48 ore			
Esp. II.	14,4	3776,1	3408	— 368,1	9,738 »
Esp. III.	16,2	3790	2880	— 910	24,01 »

(1) Lo studio di questi fenomeni col metodo polarimetrico è assai più inesatto che col metodo di determinazione gravimetrica. Infatti, oltre a gli errori prodotti da la presenza di sostanze estranee in esperienze come le mie, O' Sullivan e Tompson (loc. cit. pag. 865) hanno trovato, che il destrosio formantesi dal saccarosio è nei primi momenti birotante, per cui l'osservazione polarimetrica non indica esattamente la quantità di hexosio che si forma. Pur troppo a tutti gli autori, Henri, Herzog, Visser ecc., è sfuggito questo fatto.

Infine un esempio di inversione a 56° in ambiente acido (0,2 cmc. $^1/_{10}$ norm.), seguita, nello stesso saggio, da inversione a 18,5° in ambiente debolmente alcalino (0,2 cmc. $^1/_{10}$ norm.): zucchero invertito a 56° in un'ora in presenza di acido: 345; zucchero revertito in 24 ore a 18,5° in presenza di alcali: 260.

È da considerarsi, che mentre in ambiente acido l'enzima ha bisogno di una concentrazione dei prodotti d'idrolisi pari a quella dell'idrolito per compiere la sintesi, in ambiente alcalino reverte anche se la concentrazione del saccarosio è molto superiore a quella dello zucchero invertito.

Fisiologicamente, la facile reversibilità anche a bassa temperatura in ambiente alcalino ha un'importanza altissima, perchè il citoplasma è debolmente alcalino (1), mentre il succo cellulare ha reazione acida. A la comune temperatura si compiranno quindi le sintesi più facilmente nel citoplasma, e difatti le cellule giovani, dove più vivace è il lavorìo formativo, ne sono di regola totalmente ripiene. Nel succo dei vacuoli invece predomineranno a la temperatura ordinaria le scissioni. Infatti le cellule adulte, le cellule in autodigestione, sogliono avere grandi vacuoli circondati da un sottile straterello di protoplasma.

Patologia vegetale. — *Intorno alla peronospora della canapa.* Nota del dott. Vittorio Peglion, presentata dal Socio G. Ciamician.

La peronospora della canapa (*Peronospora cannabina*), è stata osservata per la prima volta in Isvizzera presso Steffisburgh e sommariamente descritta dall'Otth. Nel 1898, segnalandone la presenza nei canepai del Ferrarese, il chiaro prof. C. Massalongo dava un'accurata illustrazione dei caratteri morfologici del micelio e dei conidiofori del parassita e descriveva le deformazioni specifiche subite dalle foglioline di canapa peronosporate. I dati raccolti dal prof. Massalongo e dal prof. Aducco erano tali da far ritenere il parassita della canapa pochissimo diffuso ed affatto benigno. Nel materiale di studio raccolto in quelle circostanze non furono rinvenute altre fruttificazioni all'infuori delle conidiali, onde rimaneva ipotetico il modo di svernare del parassita.

Difatti, mentre non è punto raro rinvenire dal maggio in poi delle foglie di canapa contorte e deformate dalla peronospora in questione e di osservare le copiose fruttificazioni conidiche che ne ricoprono di un denso strato bruno-violaceo la pagina inferiore, le più accurate indagini praticate su queste foglie, anche serbate a lungo in camera umida, non rivelano formazioni neppure incipienti di fruttificazioni più evolute, di oospore. Le ripetute osservazioni compiute durante un quinquennio nei canepai del Ferrarese, confermano a tale

(1) Pfeffer, *Pflanzenphysiologie*, II Aufl.., Bd. I, pag. 490 (1897).

riguardo le conclusioni cui era giunto il Massalongo, e nessuna lagnanza speciale dei pratici agricoltori era stata mossa verso questo parassita della canapa.

Tuttavia seguendo lo sviluppo dei canepai durante le prime fasi vegetative, non è difficile accorgersi che la peronospora della canapa può divenire un' entità parassitaria tutt' altro che trascurabile dal punto di vista pratico.

A questa conclusione sono giunto in seguito all' esame microscopico di alcune piantine di canapa, deperenti in seguito al cosidetto *incappucciamento*. Com'è noto, è questa una malattia dovuta al parassitismo del *Tylenchus devastator*: le piante recatemi in esame presentavano una strana associazione biologica, inquantochè nei tessuti ipertrofici, in seno ai quali formicolano le larve e gli adulti del nematode predetto, si notava eziandio un fitto reticolato di ife a decorso intercellulare, munite di austori che si addensavano nel midollo e terminavano in conidiofori sporgenti lungo il canale midollare. I caratteri del fungo corrispondono a quelli della *Peronospora cannabina*, come ho potuto accertarmi anche col paragone con esemplari originali.

Lo sviluppo dei conidiofori stessi lungo il canale midollare è così rigoglioso da conferire alla superficie di esso la colorazione caratteristica violacea tendente al brunastro. In alcuni esemplari il lume del canale è completamente ostruito.

Negli spazi intercellulari, esistenti tra gli elementi ipertrofici del midollo e dello pseudo-libro interno si formano le oospore o spore ibernanti del parassita: esse si rinvengono numerosissime se si assoggettino ad esame frammenti di stelo nel quale sia cessata la formazione di conidiofori. Basta all'uopo raschiare i tessuti predetti e dissociare in soluzione debole di potassa il materiale così asportato. Le oospore sono irregolarmente sferiche: la parete oogoniale è irregolarmente ispessita ed addossata all'oospora; le dimensioni di questi organi variano da 50 a 55 μ.

La scoperta delle oospore permette di completare il ciclo biologico della *Peronospora cannabina*, senza ricorrere all' ipotesi che la conservazione di questa specie sia affidata ai conidi o al micelio ibernante.

Le osservazioni sommarie compiute sinora e che mi propongo di proseguire, permettono inoltre di chiarire alcuni fatti che si verificano in pratica e sono tuttora misteriosi: come ho detto sino dall' inizio, le piante di canapa oggetto di questo studio erano deformate da *Tylenchus*, *incappucciate* per usare l' espressione corrente. Ora i pratici ben sanno che l'andamento della vegetazione delle piante incappucciate subisce delle variazioni notevoli: « non è raro il caso che le piantine malate sorrette da un complesso di condizioni favorevoli continuino a vivere e crescano, per poi ad un certo punto superare il male e svilupparsi quasi come non fossero mai state prima ammalate. Era questa una delle ragioni per cui prima poco spaventava l' incappuccia-

mento. Ma in quest'anno (1898) le piantine o hanno continuato a crescere stentatamente, deformi, o come è avvenuto per il maggior numero, non sono riescite a sopraffare il male e hanno dovuto soccombere in un tempo più o meno breve ». Così i prof. Aducco e Neppi nel loro studio sull'incappucciamento della canapa. Anche in altre riprese essi esprimono il dubbio se col nome volgare di incappucciamento non si indichino fenomeni di natura diversa.

Ho avuto la prova che realmente questo dubbio è giustificato dall'esame degli appezzamenti di canapa da cui provenivano le piante infette; raccolti numerosissimi esemplari di piantine incappucciate, alcune erano irrimediabilmente compromesse e mostravano concomitante ai *Tylenchus* la peronospora della canapa. Gli altri più o meno gravemente deformati dai nematodi, potevano considerarsi in condizioni non disperate e suscettibili di riaversi se corroborati da adeguate somministrazioni di concime a pronta azione (nitrato sodico). Le esperienze iniziate varranno o meno a confermare l'esattezza di queste asserzioni.

Ma quest'eventuale associazione biologica di un nematode con una peronospora apre l'adito a nuove ulteriori investigazioni circa le condizioni di sviluppo di quest'ultimo parassita. Le piante incappucciate subiscono profonde deviazioni morfo-biologiche: la differenziazione dei tessuti è intralciata, le neoformazioni sono costituite da tessuti iperplastici e da ipertrofie degli elementi cellulari.

Tenendo conto del comportamento di altre peronosporacee (*Cystopus candidus*, *Phythopht. omnivora*, etc.) le quali sono capaci di infettare le piante ospiti solo durante le prime fasi vegetative, non sembrebbe soverchiamente arrischiata l'ipotesi di ritenere la *P. cannabina*, dotata di attitudine parassitaria analogamente subordinata ad una data fase di sviluppo della canapa. In tal supposizione l'anzidetta associazione eventuale potrebbe concepirsi come un caso caratteristico di metabiosi, inquantochè sotto l'influenza del nematode i tessuti dell'ospite conserverebbero a lungo lo stato di recettività alla peronospora che cessa in breve tempo nelle piantine normali.

Ho iniziato delle prove di infezione delle piantine di canapa in germinazione, derivandomi da queste sommarie resultanze non pochi dubbi circa la probabile vera causa cui attribuire un fatto lamentato quasi ovunque sia intensivamente coltivata la canapa e contro cui la pratica è oggi impotente: ed è la perdita di molte piante che si verifica dalla nascita del canepaio alla prima roncatura. I vecchi coltivatori ricordano gli splendidi canepai che si ottenevano allorquando si praticavano semine in ragione di 20 chili di seme per Ha. Oggi, colle migliorate condizioni colturali, col razionale impiego di macchine seminatrici e concimi, pur raddoppiando il quantitativo di seme (40-50 chili per Ha), non sempre si riesce ad ottenere i canepai così fitti come si ritiene necessario per conciliare qualità

e quantità di prodotto. Tale è specificatamente la condizione di fatto del podere di Fossanova ove ho riscontrato le canapi peronosporate; ora, prescindendo pure dalle numerose fallanze di piante che possono dipendere da condizioni d'ambiente o da parassiti animali, non è chi non veda l'importanza di accertare se a questa perdita di piantine cui consegue il dannoso diradamento dei canepai, partecipi ed in quale misura anche la *P. cannabina*, nel qual caso si potrebbe provare ad ovviarvi, traendo profitto delle nozioni che si possiedono intorno alla difesa delle piante coltivate in genere dalle infezioni peronosporiche.

Mi riserbo di riferire a suo tempo intorno ai resultati delle esperienze ora iniziate intorno alla propagazione del parassita ed ai mezzi di difesa.

Il Presidente Blaserna, all'aprirsi della seduta, annuncia che assistono all'adunanza S. E. Don Gonzalo Esteva, Ministro degli Stati Uniti del Messico, e il prof. Achille Louchaire dell'Istituto di Francia e professore all'Università di Parigi. Ringrazia S. E. il Ministro Esteva di aver voluto assistere all'odierna seduta, in cui l'Accademia, per invito della Società di Geografia e di Statistica di Mexico, commemora il quarto centenario della morte di Cristoforo Colombo.

Il Socio Dalla Vedova legge una Commemorazione [1] di Cristoforo Colombo, occupandosi in particolar modo dei lavori di critica pubblicati di recente sul grande Navigatore. Egli pone in rilievo la figura di Cristoforo Colombo, mostrando quale sia il vero carattere de' suoi meriti, e quanta parte abbia avuto l'Italia nelle ulteriori scoperte di terre nuove.

Il Socio Mariotti aggiunge alcune parole per ricordare l'esistenza, in Genova, di due lettere di Cristoforo Colombo, le quali provano il di lui disinteresse e il desiderio che sempre egli ebbe di beneficare le classi disagiate.

[1] Questa Commemorazione sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 20 maggio 1906.

Bassani F. e Galdieri A. — Notizie sull'attuale eruzione del Vesuvio. Aprile 1906). Napoli, 1906. 8°.

Borthen L. — Die Blindenverhältnisse bei der Lepra. Klinische Studien. (Kön. Norweg. Frederiks Universität). Christiania, 1902. 8°.

Bureau central de l'Association géodésique internationale. Rapport sur les travaux du Bureau Central de l'Association géodésique internationale en 1905 et Programme des travaux pour l'exercice de 1906. Leyde, 1906. 4°.

Catalogue of 1772 Stars, chiefly comprised within the zone 85°-90° N. P. D. for the epoch 1900, deduced from observations made at the Radcliffe Observatory, Oxford, during years 1894-1903. Oxford, 1906. 8°.

Commission Royale pour la mesure d'un Arc de Méridien au Spitzberg. Missions Scientifiques ..... entreprises en 1899-1902. Mission Suédoise. Tomes I, II. Stockholm, 1903-06. 4°.

Guerrini G. — Sulla funzione dei muscoli degenerati. II^a Comunicazione (Tempo di eccitazione latente). Dallo *Sperimentale* (Archivio di Biologia normale e patologica. Anno LIX, fasc. VI). Napoli, 1905. 8°.

Guerrini G. — Ueber die Gleichgewichte zwischen Eiweisskörpern und Elektrolyten. II. Mitteilung. Ueber die Fällung des Eieralbumins durch Natriumsulfat. (Hoppe-Syler's Zeitschrift für Physiologische Chemie. Separat-Abdruch aus Band XLVIII. Heft 2. u. 3). Strassburg, 1906. 8°.

Guerrini G. — Sur la fonction des muscles dégénérés. II Communication. Temps d'excitation latente. (Arch. Italiennes de Biologie. t. XLV. fasc. 1). Turin, 1906. 8°.

Internationale Association der Akademien. Verbericht für die am 30. Mai 1906 zu Wien beginnende Zusammentretung des Ausschusses. Wien, 1906. 4°.

Klein C. — Studien über Meteoriten, vorgenommen auf Grund des Materials der Sammlung der Universität Berlin. (Abhandl. der K. Preuss. Akad. der Wissensch. vom Jahre 1906). Berlin, 1906. 4°.

Leonardi G. — Generi e specie di Diaspiti. Saggio di sistematica delle *Leucaspides*. (Annali della R. Scuola Sup. d'Agricoltura di Portici. Vol. VI). Portici, 1906. 8°.

Leonardi G. — Due nuove specie di Coccinigliе. (Laboratorio di Entomologia Agraria). Portici, 1906. 8°.

Pascal E. — Sul reciproco del teorema fondamentale relativo alle derivazioni covarianti. (Rend. del R. Istit. Lomb. di sc. e lett. Serie II, vol. XXXIX). Milano, 1906. 8°.

Rajna M. — Tavole per calcolare il nascere e tramontare della Luna a Bologna e per ridurre il nascere e tramontare del Sole e della Luna da Bologna a un altro luogo qualunque d'Italia. Bologna, 1905. 4°.

Rajna M. — Osservazioni meteorologiche dall'annata 1904 eseguite e calcolate dagli astronomi aggiunti R. Pirazzoli e A. Masini. Memoria presentata alla R. Acc. delle Scienze dell'Ist. di Bologna (Osserv. della R. Univ. di Bologna). Bologna, 1905. 4°.

Sorauer S. P. — Die mechanischen Wirkungen. (Sonderabd. aus den Bericht. der Deutsch. Botanichen Gesellschaft. B. XXIV, H. 1). Berlin, 1906. 8°.

Université de Louvain, 1425-1834-1905. Louvain, 1905. 8°.

Veronese G. — Il Vero nella Matematica.

Discorso inaugurale dell'anno scolastico 1905-1906. R. Univ. di Padova. Roma. 1906. 8°.

Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten. Organ für die Gesamtinteressen des Pflanzenschutzes. XIV, XV. Stuttgart, 1904-1905. 8°.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE
DELLA UNIVERSITÀ DI KÖNIGSBERG.

ASSMANN H. — Versuche über den Wert des Aethylalkohols, insbesondere desalkalischen Alkohols als eines Desinfektionsmittels bei bakteriologischen Sektionen. Königsberg, 1905. 8°.

BARTEL M. — Das Adenom der Nase. Königsberg, 1905. 8°.

BERKHAN G. — Zur projektivischen Behandlung der Dreiecksgeometrie. Leipzig. 1905. 8°.

BIERSACK A. — Einwirkung von Silbernitrat auf halogensubstituierte Säuren und Ester in alkoholischer Lösung. Königsberg, 1904. 8°.

BOEHM C. — Klinische Beiträge zur Kenntnis der Pankreasnekrose. Tübingen, 1904. 8°.

COHN W. — Ueber die isolierte Ruptur der Symphysis ossium pubis. Tübingen, 1885. 8°.

DANGEL M. — Ueber die Unterbindung der Vena jugularis interna (Ein Fall von doppelseitiger Unterbindung). Königsberg, 1905. 8°.

DORNER G. — Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Hämolysine. (In Sonderheit: Ueber Erzeugung hämolytischer Sera mittels kleiner Dosen Erythrocyten und die Wirkungen von Aderlässen auf derart vorbehandelte Kaninchen). Königsberg, 1905. 8°.

FRIEDLAENDER A. — Persistenz des Wolff'schen Ganges beim Leguan. Mit 1 Tafel und 1 Textabbildung. Königsberg, 1905. 8°.

FRIEDRICH H. — Zur Kenntnis der Mandelsäure. Königsberg, 1904. 8°.

FROMM K. — Verkrümmung der Tibia durch Narbenzug. Königsberg, 1905. 8°.

GLAGE G. — F. E. Neumann's Methode zur Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit gut leitender Körper in Stab- und Ringform und ihre Durchführung an Eisen, Stahl, Kupfer, Silber, Blei, Zinn, Zink, Messing, Neusilber. Königsberg, 1905. 8°.

GOLDBERG J. — Ein Fall von Balkenmangel im menschlichen Grosshirn. Königsberg, 1905. 8°.

GRABOWSKY W. — Beiträge zur Feststellung der wahren Oberflächenspannung wässeriger Chloridlösungen (zwischen 10 und 30° C.) und zu ihrer physikalisch-chemischen Verwertung. Gräfenhainichen, 1904. 8°.

GRUNER O. — Beitrag zur Kenntnis der myasthenischen Paralyse. Vier Fälle (mit einem Sektionsbefunde). Königsberg, 1905. 8°.

HASSENSTEIN W. — Neue Bearbeitung von William Herschels Beobachtungen der inneren Saturnmonde (1789). Königsberg, 1905. 4°.

HEYMANN G. — Neue Distomen aus Cheloniern. Mit 1 Tafel und 2 Abbildungen im Text. Jena, 1905. 8°.

HOFFMANN C. — Ein Fall von totaler angeborener und bleibender Atrichie. Königsberg, 1905. 8°.

HURWITZ S. — Beitrag zur Lehre von den hämorrhagischen Erosionen des Magens. Königsberg, 1904. 8°.

KADGIEN A. — Untersuchungen über den Kalkgehalt ostpreussischer Bodenarten und seine Beziehungen zu einigen wichtigen Kulturpflanzen (unter spezieller Berücksichtigung litauischer und einiger masurischen Kreise. Königsberg, 1904. 8°.

Karlin M. M. — Die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnisse vom Baue des Gehörorganes. Königsberg, s. a. 8°.

Klein Wal. — Neue Distomen aus Rana hexadactyla. Mit 1 Tafel. Jena, 1905. 8°.

Klein Wil. — Die Operationsmethoden der Stirnhöhlenentzündungen, nebst Mitteilung von 13 nach Killian operierten Fällen. Königsberg, 1905. 8°.

Kob B. — Ueber die Behandlung der ischämischen Lähmungen des Vorderarms durch Resektion der Vorderarmknochen. Königsberg, 1905. 8°.

Kurz E. — Die Dünengestalten der Kurischen Nehrung. Königsberg, 1904. 8°.

Lack E. — Beitrag zur Lehre von der Hautdiphtherie. Königsberg, 1905. 8°.

Lohauss C. — Beiträge zur Anatomie der Laubblätter einiger Festucaceen-Gruppen. Königsberg, 1905. 4°.

Meyerowitz F. — Ueber Skoliose bei Halsrippen. Tübingen, 1905. 8°.

Moses H. — Beitrag zum Wesen der kongenital-syphilitischen « Tibia en lame de sabre ». Tübingen, 1904. 8°.

Neumann R. — Ueber ausgedehnte Mesenterialabreissungen bei Kontusion des Abdomens. Tübingen, 1904. 8°.

Nitz K. — Anwendungen der Theorie der Fehler in der Ebene auf Konstruktionen mit Zirkel und Lineal. Königsberg. 1905. 8°.

Pachnio F. — Ueber Dauerresultate der Colopexie bei hochgradigem Rectumprolaps. Tübingen, 1905. 8°.

Plenske G. — Ueber Phtalylhydroxylamin und Camphorylhydroxylamin. Königsberg, 1904. 8°.

Puppel R. — Die Tuberkulose der Parotis. Königsberg, 1905. 8°.

Reuter H. — Beiträge zur Praxis der Molekulargewichtsbestimmungen. Königsberg, 1905. 8°.

Richter G. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Lungenrupturen. Tübingen, 1904. 8°.

Robsmann E. — Ueber retraperitoneale Cysten der Bauchhöhle. Königsberg, 1904. 8°.

Salecker P. — Ueber die Einwirkung einiger chemischer Einflüsse auf die Verdaulickeit des Proteins. Königsberg. 1904. 8°.

Scheffler K. — Beiträge zur Kenntnis der Alkylarsonsäuren. Königsberg, 1905. 8°.

Schimmelfennig S. — Ueber Blutgeschwülste in den oberen Luftwegen. Königsberg, 1904. 8°.

Schimschelewitz B. — Ueber die Einwirkung von Jod auf Kaliumchlorat, Natriumchlorat und Baryumchlorat. Königsberg, 1905. 8°.

Schlesiger H. — Zur Statistik der Eklampsie. Königsberg, 1905. 8°.

Schubert E. — Ein Beitrag zur Symptomatologie der Uterusmyome. Königsberg, 1905. 8°.

Schulz A. — Untersuchungen über die Wirkung von Eisenvitriol und schwefelsäurem Ammoniak sowie von Mischungen beider Salze als Unkrautvertilgungsmittel. Königsberg, 1904. 8°.

Schulz E. — Ein neuer Fall von Akromegalie mit Sektionsbefund. Königsberg, 1905. 8°.

Segal N. — Ueber Cataracta perinuclearis congenita. Königsberg, 1905. 8°.

Stires J. — Ueber die fractura radii typica. Ein Beitrag zur Therapie. Königsberg, s. a. 8°.

Tiesler G. — Tuberkulose und Schwangerschaft. Königsberg, 1905. 8°.

Tietz P. — Zur Qualitätsermittelung von Weizen, Gerste und Hafer. Königsberg, 1905. 8°.

Titius A. — Ueber eine eigenartige Form der jugendlichen Paralyse. Königsberg, 1905. 8°.

Türkheimer A. — Beitrag zur genaueren Kenntnis der Diphenylenglycolsäure und einiger ihrer Abkömmlinge. Die Tetraphenylenbernsteinsäure. Königsberg, 1904. 8°.

Urinsohn U. — Ueber die Einwirkung von Brom auf Paraoxybenzoesäure. Königsberg, 1905. 8°.

Winter C. — Ein Beitrag zur Kenntnis der sacrococcygealen Tumoren. Königsberg, 1905. 8°.

Witt W. — Beitrag zur Behandlung der Coxitis in vorgeschrittenen Fällen. Königsberg, 1904. 8°.

Wobbe P. — Die Behandlung des Brustkrebses mit besonderer Berücksichtigung ihrer geschichtlichen Entwickelung. Königsberg, 1905. 8°.

Wolosewicz J. E. (v.) — Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs der Eiweisstoffe und deren Trennung von anderen stickstoffhaltigen Verbindungen der Nahrungs- und Futtermittel. Königsberg, 1905. 8°.

V. C.